

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
ALS ERGÄNZUNG ZU IHREN „VERHANDLUNGEN“
UNTER DER REDAKTION VON

KARL SCHEEL

SECHSTER BAND

(Ausgegeben August + Oktober 1921)

FRIEDR. VIEWEG & SOHN
BRAUNSCHWEIG

UND

JULIUS SPRINGER
BERLIN

1921

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Inhalt.

	Seite
N. Bohr, Zur Frage der Polarisation der Strahlung in der Quantentheorie	1
A. Landé, Über die Kohäsionskraft im Diamanten (Nachtrag)	10
Erich Goens, Über die Dispersion der optischen Symmetrieachsen von Gips, Augit und Adular im kurzwelligen Ultrarot	12
E. M. v. Hornbostel, Eine Tafel zur logarithmischen Darstellung von Zahlenverhältnissen	29
J. Franck und W. Grotrian, Über den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Dissoziation angeregter Moleküle	35
Megh Nad Saha, Versuch einer Theorie der physikalischen Erscheinungen bei hohen Temperaturen mit Anwendungen auf die Astrophysik . . .	40
Peter Lertes, Der Dipolrotationseffekt bei dielektrischen Flüssigkeiten .	56
F. Henning, Der Zahlenwert der Gaskonstante	69
J. Wallot, Zur physikalischen Musiklehre	73
E. Brody, Zur theoretischen Bestimmung der chemischen Konstante ein- atomiger Gase	79
Gregor Wentzel, Zur Systematik der Röntgenspektren	84
Karl Uller, Ton-Erzeugung und empirischer Nachweis gebundener Deformationswellen	100
Joh. Neukirchen, Über Streuung der γ -Strahlen des RaC	106
Heinrich Pauli, Ein neues Verfahren zur Dämpfungsmessung mit elektrischen Schwingungen	118
Peter Paul Koch und Fritz Schrader, Über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber	127
M. Born und E. Brody, Über die spezifische Wärme fester Körper bei hohen Temperaturen	132
M. Born und E. Brody, Über die Schwingungen eines mechanischen Systems mit endlicher Amplitude und ihre Quantelung	140
R. Ladenburg und R. Minkowski, Die Verdampfungswärme des Natriums und die Übergangswahrscheinlichkeit des Na-Atoms aus dem Resonanz- in den Normalzustand auf Grund optischer Messungen	153
H. Rose, Über die Abhängigkeit der Absorption und Lichtbrechung des Zinnobers von der Temperatur	165
H. Rose, Über die lichtelektrische Leitfähigkeit des Zinnobers	174
D. Coster, Zur Systematik der Röntgenspektren	185
H. Geiger und W. Bothe, Die Zerstreuung von β -Strahlen	204
Hans Kost, Beitrag zu einer Theorie über Schichtbildung in Gasen . . .	213
F. Henning und W. Heuse, Vergleich der Temperaturskala der Physi- kalisch-Technischen Reichsanstalt mit der thermodynamischen Skala zwischen 0 und 100°	215
E. Brody, Integralinvarianten und Quantenhypothese	224

	Seite
A. Günther-Schulze, Die Ermittlung der Durchmesser elektrolytischer Ionen mit Hilfe von Kapazitätsmessungen	229
A. Günther-Schulze, Beiträge zur elektrolytischen Ventilwirkung: II. Die Polarisationskapazität des Tantals	237
B. Gudden und R. Pohl, Über den zeitlichen Anstieg der lichtelektrischen Leitfähigkeit	248
Peter Lertes, Der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstanten und der elektrischen Doppelbrechung bei Flüssigkeiten	257
Richard Lorenz, Kationenvolume im Permutit	269
Richard Lorenz, Über die Radien der Alkalimetalle und der Alkalimetallionen	271
K. Glimme und J. Koenigsberger, Stoßstrahlen und Ionisation bei <i>H</i> -Kanalstrahlen	276
Karl Uller, Die gebundenen Verzerrungswellen	298
Axel E. Lindh, Zur Kenntnis des Röntgenabsorptionsspektrums von Chlor	303
G. Szivessy, Neukonstruktion des Braceschen Halbschattenkompensators	311
W. Pauli jr., Zur Theorie der Dielektrizitätskonstante zweiatomiger Dipolgase	319
F. Holborn, Über Versuche mit kurzen ungedämpften elektrischen Wellen	328
Kurt Wolter, Über Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen bei 1 bis 9 Atm. Gasdruck	339
H. Kallmann und F. Reiche, Über den Durchgang bewegter Moleküle durch inhomogene Kraftfelder	352
Friedrich Groß, Über den selektiven Photoeffekt an Metallschichten, die durch kathodische Zerstäubung hergestellt sind	376
E. Gehrcke, Versuch einer physikalischen Grundlage der Atomstrahlung	400
J. Steph. van der Lingen, Die Fluoreszenz des Cadmiumdampfes	403
A. Rubinowicz, Theorie der Radiometerwirkung	405
G. Laski und F. Zerner, Zur Theorie der Radiometerwirkung	411
Autorenregister	415

Zur Frage der Polarisation der Strahlung in der Quantentheorie.

Von N. Bohr in Kopenhagen.

(Eingegangen am 17. Juni 1921.)

In einer neulich in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit hat Rubinowicz¹⁾ mittels einer interessanten Überlegung eine allgemeine Folgerung betreffs des nach der Quantentheorie zu erwartenden Polarisationszustandes der von einem beliebigen Atomsystem ausgesandten Strahlung zu ziehen versucht. Es scheint aber, wie es in der vorliegenden Note gezeigt werden soll, daß prinzipielle Einwände gegen die von Rubinowicz angestellte Überlegung erhoben werden können, und daß es kaum möglich ist, die erwähnte allgemeine Folgerung über die Polarisation der Strahlung aufrecht zu halten. Wegen der prinzipiellen Bedeutung des behandelten Problems möchte ich aber gern die Gelegenheit benutzen, hier auf die ganze Frage etwas näher einzugehen, um sie so vielseitig wie möglich zu beleuchten.

Nach der Quantentheorie ist bekanntlich die von einem Atomsystem ausgesandte Strahlung nicht direkt mit der Bewegung des emittierenden Systems verknüpft, in einer Weise, die den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik entsprechen würde. Es wird vielmehr als ein der Quantentheorie zugrunde liegendes Postulat angenommen, daß ein Atom in einer Reihe von stationären Zuständen ohne Strahlung existieren kann, während jede Emission von Strahlung mit einem vollständigen Übergang zwischen zwei solchen Zuständen verbunden ist, wobei — obwohl die Bewegung in den betreffenden Zuständen sehr verschieden sein kann — die Strahlung immer als ein Zug einfach harmonischer Wellen ausgesandt wird, deren Frequenz ν mit der Differenz $E_1 - E_2$ der Energie des Atoms vor und nach der Emission durch die Gleichung $h\nu = E_1 - E_2$ verknüpft ist, wo h die Plancksche Konstante bedeutet. Immerhin hat es sich jedoch als möglich erwiesen, mittels Anlehnung an die klassischen elektrodynamischen Vorstellungen gewisse nähere Aussagen über die nach der Quantentheorie zu erwartende Konstitution der ausgesandten Strahlung zu erreichen. Was diese Frage betrifft, hat man versucht, auf zwei wesentlich verschiedenen Weisen vorzudringen, deren Tendenz vielleicht ihren klarsten Ausdruck bekommt in den äußerlich so ver-

¹⁾ A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. 4, 343, 1921.

schiedenartigen Herleitungen des Planckschen Wärmestrahlungsgesetzes, die Einstein¹⁾ und Debye²⁾ gegeben haben, und welchen beiden große Bedeutung zuzuschreiben ist, weil sie nur auf Ansätzen allgemeiner Art beruhen.

Bei der ersten dieser Behandlungsweisen wird die Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die Emissions- und Absorptionsprozesse der Strahlung gerichtet, und es wird versucht, gewisse allgemeine Schlüsse über diese Prozesse zu ziehen mittels Gegenüberstellung der der Quantentheorie zugrunde liegenden Ansätze und der Vorstellungen der klassischen Elektrodynamik in dem Umfang, in welchem die Folgerungen dieser letzten beim Vergleich mit der Erfahrung sich wesentlich bewährt haben. Dieser Gesichtspunkt hat nun nicht allein zu der Aufstellung der einfachen in Einsteins Wärmestrahlungstheorie benutzten allgemeinen Ansätze über die Wahrscheinlichkeit des Auftretens der Emissions- und Absorptionsprozesse geführt, sondern die weitere Verfolgung der quantentheoretischen Behandlung solcher Atomsysteme, deren Bewegung in eine Anzahl diskreter harmonischer Schwingungskomponenten auflösbar ist — eine Forderung, der alle Systeme, für die wir bis jetzt eine einigermaßen vollständige Theorie der Festlegung stationärer Zustände besitzen, genügen —, hat auf diesem Wege zu der Aufstellung des sogenannten Korrespondenzprinzips geleitet. Nach diesem Prinzip, deren Erkennung aus den Bestrebungen entstanden ist, eine einfache asymptotische Übereinstimmung zwischen dem Spektrum und der Bewegung eines Atomsystems in dem Grenzgebiet, wo die stationären Zustände nur verhältnismäßig wenig voneinander abweichen, zu erreichen, wird angenommen, daß das Zustandekommen eines jeden mit Emission oder Absorption von Strahlung verbundenen Übergangsprozesses von der Anwesenheit einer gewissen korrespondierenden harmonischen Schwingungskomponente in der Bewegung des Systems bedingt ist. In erster Linie hat das Korrespondenzprinzip Aufschlüsse über das Ausgeschlossensein gewisser denkbarer Typen von Übergängen zwischen stationären Zuständen und Abschätzungen über die relative Wahrscheinlichkeit des Zustandekommens der möglichen Übergänge geliefert; hier mag besonders an die einfache Erklärung von der charakteristischen Verschiedenheit des Verhaltens eines einfachen harmonischen Oszillators und eines Atomsystems mit mehr zusammengesetzter Bewegung, auf die wir unten zurückkommen, erinnert werden. Was weiter die Konstitution der ausgesandten Strahlung anbelangt,

¹⁾ A. Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1917.

²⁾ P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 1427, 1910.

liegt es unmittelbar im Sinne des besprochenen Prinzips, zu erwarten, daß diese den Charakter der betreffenden Schwingungskomponente in einer Weise abspiegeln wird, welche der von der klassischen Elektrodynamik geforderten direkten Verbindung zwischen der Konstitution der Strahlung eines elektrischen Systems und dessen Bewegung entspricht. Da nun die Schwingungskomponenten im allgemeinen ebene elliptische Bewegungen darstellen, deren Ebenen und Achsenverhältnisse durch die Bedingungen festgelegt sind, durch die die stationären Zustände zwischen den mechanisch möglichen Bewegungen charakterisiert werden, wird diese Aussage, was den Polarisationszustand der Strahlung betrifft, offenbar bedeuten, daß die bei einem Übergang zwischen zwei stationären Zuständen ausgesandte Strahlung im allgemeinen eine elliptische Polarisation ausweisen sollte, und daß wir nur in Sonderfällen, wo für jede Bewegung des Systems die korrespondierende Schwingungskomponente aus einer linearen Verschiebung in einer bestimmten Richtung oder aus einer zirkularen Rotation um eine bestimmte Achse besteht, erwarten können, daß die ausgesandte Strahlung eine sogenannte lineare oder zirkulare Polarisation zeigen sollte. Ein lehrreiches Beispiel, wo diese Forderung erfüllt ist, bekommt man im Falle eines Systems, das aus einem Elektron besteht, das sich in einem axial-symmetrischen Felde bewegt. In diesem Falle kann die Bewegung, wenn man überhaupt stationäre Zustände festlegen kann, immer als eine Superposition von einer Anzahl linearer Schwingungen parallel der Achse und einer Anzahl zirkularer Rotationen um dieselbe betrachtet werden, und aus dem Korrespondenzprinzip mag daher gefolgert werden, daß die den erstgenannten Schwingungen entsprechenden Übergänge zu einer Strahlung linearer Polarisation, die den letztgenannten entsprechenden Übergänge zu einer Strahlung zirkularer Polarisation Anlaß geben werden, eine Folgerung, die bekanntlich mit den Beobachtungen über den Zeeman- und Starkeffekt der Wasserstofflinien vollständig übereinstimmt¹⁾).

Die zweite der oben erwähnten Behandlungsweisen beruht auf der ausgesprochenen Analogie, die ein in einem von vollständig reflektierenden Wänden begrenzten Hohlraume eingeschlossenes elektromagnetisches Strahlungsfeld mit einem gewöhnlichen mechanischen System ausweist, und auf die bekanntlich schon Rayleigh und Jeans in Verbindung mit der Theorie der Wärmestrahlung hingewiesen haben. Der Umstand, daß ein solches Strahlungsfeld als

¹⁾ Vgl. N. Bohr, D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr. 8. Række IV, 1. S. 34, 76, 85, 1918. Siehe auch ZS. f. Phys. 2, 324, 1920.

eine einfache Superposition einer Anzahl stehender Wellen betrachtet werden kann, bietet nun die Möglichkeit dar einer formalen Anwendung auf ein solches Feld von der Theorie der Festsetzung stationärer Zustände eines Systems elektrischer Partikeln, deren Bewegung in diskreten harmonischen Schwingungen auflösbar ist. Diese Anwendung, auf die zuerst von Wilson¹⁾ hingewiesen worden ist, deren Ausarbeitung man aber besonders Rubinowicz²⁾ verdankt, führt zu dem einfachen Ergebnis, daß die Energie, die in den „stationären Zuständen“ des Strahlungsfeldes den einzelnen Eigenschwingungen zuzuschreiben ist, ein ganzes Multiplum der Größe $h\nu$ sein muß, wo ν die Frequenz der betreffenden stehenden Welle bezeichnet. Dieses Resultat ist nicht nur im Einklang mit den in Debyes Herleitung des Wärmestrahlungsgesetzes benutzten Ansätzen, sondern hat weiter zu einer für den formalen Aufbau der Quantentheorie bedeutungsvollen Auffassung des Strahlungsprozesses geführt, nach welcher nicht das Atomsystem allein als „quantisierbar“ zu betrachten ist, sondern vielmehr das Atom zusammen mit der Strahlung in einem umgebenden Hohlraum als ein quantisierbares Ganzes betrachtet wird. Um den Beobachtungen gerecht zu werden, muß es doch angenommen werden, daß die Koppelung der Teile des Gesamtsystems nicht mit Hilfe der klassischen elektrodynamischen Vorstellungen beschrieben werden kann, sondern von Gesetzen beherrscht wird, die mit sich bringen, daß bei jedem Austausch von Energie zwischen Atom und Strahlungsfeld beide für sich sowohl nach wie vor dem Prozesse in stationären Zuständen sich befinden; eine Annahme, die völlig den Gesetzen analog ist, die nach der Quantentheorie für Zusammenstöße zwischen Atomsystemen Geltung haben. Diese Auffassung des Strahlungsprozesses läßt eine gewissermaßen einheitliche Darstellung der formalen Grundlagen der Quantentheorie zu, indem die oben erwähnte allgemeine Frequenzbedingung in direkte Verbindung gebracht wird mit den Bedingungen, welche die stationären Zustände eines Atomsystems charakterisieren³⁾. Im Zusammenhang mit einer solchen formalen Herleitung der Frequenzbedingung mag jedoch hervorgehoben werden, daß sie von der erwähnten Auffassung aus nicht als eine eindeutige Anwendung des Energiesatzes auf das Gesamtsystem von Atom und Strahlung hervortritt, sondern daß zur Begründung des allgemeinen Charakters dieser Bedingung

¹⁾ W. Wilson, Phil. Mag. **29**, 795, 1915.

²⁾ A. Rubinowicz, Phys. ZS. **18**, 96, 1917.

³⁾ Vgl. L. Flamm, Phys. ZS. **19**, 125, 1918; siehe auch W. Wilson, l. c., S. 801.

noch die weitere Annahme herangezogen werden muß, daß bei dem Energiewechsel zwischen Atom- und Strahlungsfeld nur eine einzige Eigenschwingung des letzteren ins Spiel tritt, und daß die Energie von diesem bei dem Emissions- oder Absorptionsprozeß sich nur um den Betrag $h\nu$ ändern kann und nicht um ein höheres Vielfaches dieser Größe. Diese Annahmen besitzen eine ausgesprochene formale Analogie mit den aus dem Korrespondenzprinzip hergeleiteten Gesetzen für die Möglichkeiten der verschiedenen mit Strahlung verbundenen Übergänge zwischen stationären Zuständen, die für mechanische Systeme gelten, deren Bewegungen eine Auflösung in harmonische Komponenten desselben Typus besitzen wie die des Strahlungsfeldes; z. B. entspricht die letztgenannte Annahme genau der oben berührten Folgerung dieses Prinzips, daß ein einfacher harmonischer Oszillator nur Übergänge zwischen benachbarten stationären Zuständen erleiden kann, während Systeme mit mehr zusammengesetzten Bewegungen auch Übergänge zwischen zwei entfernteren stationären Zuständen zulassen. Es ist aber augenscheinlich mit Schwierigkeiten verbunden, eben bei der in Frage stehenden formalen Auffassung des Strahlungsprozesses, wo man im Gegensatz zur erstbehandelten mehr dualistischen Auffassung nicht prinzipiell zwischen Strahlung und Atom unterscheidet, eine solche Analogie bei der Herleitung der Frequenzbedingung heranzuziehen, weil die erwähnten Gesetze ja nur für die mit Absorption oder Emission von Strahlung verbundenen Übergangsprozesse Geltung haben, und nicht für solche Übergangsprozesse, die auf andere Weise, z. B. durch Elektronenstoß, hervorgebracht werden können.

Was den weiteren Fortschritt auf dem angedeuteten Wege betrifft, hat es sich nicht als möglich erwiesen, auf diese Weise dergleichen allgemeine Aussagen über das Zustandekommen des Strahlungsprozesses und die Konstitution der ausgesandten Strahlung zu erreichen, wie die, welche durch das Korrespondenzprinzip geliefert werden. Dies hängt damit zusammen, daß wir mit den Gesetzen, die den Strahlungsprozeß in Einzelheiten beherrschen und daher mit den Gesetzen, die für die Koppelung der Teilsysteme des von Atom und Strahlung gebildeten Gesamtsystems gelten, völlig unbekannt sind. Nur in dem schon erwähnten Spezialfalle, wo wir es mit einem Atomsystem zu tun haben, das aus einem Elektron besteht, das sich in einem Felde bewegt, welches Symmetrie in bezug auf einer Achse aufweist, ist es Rubinowicz gelungen, mittels einer einfachen Anwendung des Satzes von der Erhaltung des Impulsmomentes auf das Gesamtsystem gewisse bestimmte Aussagen über die Möglichkeit von Übergängen zwischen den verschiedenen stationären Zuständen, sowie

über die Polarisierung der bei diesem ausgesandten Strahlung zu erreichen¹⁾. Es mag jedoch erwähnt werden, daß die bei der Herleitung dieser Resultate benutzte Abschätzung des Impulsmomentes der Strahlung nicht bisher direkt aus der Betrachtung der stehenden Hohlraumschwingungen abgeleitet war, sondern, wie ausdrücklich von Rubinowicz betont, direkt auf der Annahme beruhte, daß die Konstitution der Strahlung, die bei einem Übergang ausgesandt wird, dieselbe ist wie die, welche nach der klassischen elektrodynamischen Theorie von einem harmonisch schwingenden Elektron ausgesandt wird. Diese Annahme gehört indessen zu demselben Gedankenkreis, der zu der Aufstellung des Korrespondenzprinzips geleitet hat, und es hat dann auch der Verf. gleichzeitig mit Rubinowicz auf die betreffende Anwendung des Satzes der Erhaltung des Impulsmomentes als eine direkte Stütze der nach diesem Prinzip gezogenen Schlüsse in dem betrachteten Spezialfalle hingewiesen²⁾. In Verbindung mit der hier behandelten Auffassung des Strahlungsprozesses mag es daher von Interesse sein, hervorzuheben, daß es möglich scheint, die benutzte Annahme direkt zu stützen auf die nähere Untersuchung der Eigenschwingungen des in einer reflektierenden Kugel eingeschlossenen Strahlungsfeldes, welche in der neuen Abhandlung von Rubinowicz, die zu dieser Note Anlaß gegeben hat, enthalten ist. Eine einfache Rechnung auf Grund des hergeleiteten Ausdrucks für das elektromagnetische Feld ergibt nämlich, daß für die betreffenden Eigenschwingungen dieselbe Relation zwischen Impulsmoment und Energie erfüllt ist, die der oben erwähnten Überlegung zugrunde gelegt war. Auf Grund des eindeutigen Charakters der Lösung scheint es daher nicht notwendig, für die Abschätzung des Impulsmomentes irgend eine der Behandlungsweise fremdartige Annahme heranzuziehen³⁾.

¹⁾ A. Rubinowicz, Phys. ZS. **19**, 441, 465, 1918.

²⁾ N. Bohr, l. c., S. 34. In dieser Verbindung mag es von Interesse sein, darauf hinzuweisen, daß man, unter Zugrundelegung der von dem Korrespondenzprinzip gelieferten Aufschlüsse über die Konstitution der Strahlung, aus einer Erwägung der Erhaltung des Impulsmomentes während der Übergänge eine Begründung für die Festsetzung der Werte dieses Momentes in den stationären Zuständen solcher Systeme erreichen kann, die als unabhängig von den formalen Quantenbedingungen hervortritt (vgl. l. c., S. 35 u. 55).

³⁾ Es möchte in diesem Zusammenhang kaum nötig sein, zu betonen, daß die Beweiskraft der Überlegungen nicht beeinträchtigt wäre, wenn auch eine entsprechende Relation zwischen Impulsmoment und Energie nicht für die Eigenschwingungen in einem Hohlraum mit beliebiger Begrenzung gelten dürfte; denn bei einer Begrenzung von unsymmetrischer Form wäre ja eine Auswechslung von Impulsmoment zwischen dem Gesamtsystem und der Umgebung nicht ausgeschlossen.

In der im Anfang genannten Abhandlung hat Rubinowicz sich nun die Aufgabe gestellt, direkt aus einer näheren Untersuchung der Quantisierung des Strahlungsfeldes in einem von einer reflektierenden Kugel begrenzten Hohlraum über die mögliche Konstitution der Strahlung eines Atoms Aufschlüsse zu erhalten, und meint aus dieser Betrachtung die Folgerung ziehen zu können, daß die von einem beliebigen Atomsystem ausgesandte Strahlung entweder linear oder zirkular polarisiert sein muß. Dieses Resultat, das mit der oben erwähnten aus dem Korrespondenzprinzip zu erwartenden Folgerung, daß die Strahlung im allgemeinen eine elliptische Polarisation aufweisen sollte, nicht im Einklang steht, kann indessen, wie eine nähere Betrachtung zu zeigen scheint, kaum mit Recht aus der angestellten Überlegung gefolgert werden. Den Ausgangspunkt für Rubinowiczs Schlußfolgerung bildet der Hinweis, daß die Frage nach der Quantisierung der Eigenschwingung des in einem kugelförmigen Hohlraum eingeschlossenen Strahlungsfeldes formal der Festlegung der stationären Zustände eines einfachen mechanischen Systems analog ist, das aus einem Massenpunkte besteht, der sich in einer Ebene bewegt unter Einfluß einer zentralen Anziehung, deren Größe proportional dem Abstand vom Anziehungspunkte ist. Was demnächst die quantentheoretische Behandlung dieses letzteren Systems betrifft, wird die Theorie der sogenannten bedingt periodischen Systeme, die eine Separation von Variablen zulassen, zugrunde gelegt, und den zwei verschiedenen Möglichkeiten einer solchen Separation für das behandelte System — die auf die Einführung gewöhnlicher rechtwinkliger Koordinaten bzw. Polarkoordinaten beruht — entsprechend, wird dann von Rubinowicz auf die Existenz von nur zwei möglichen Typen stationärer Eigenschwingungen mit Energie $h\nu$ in dem Hohlraum geschlossen, von denen die eine einer Kugelwelle von linearer, die andere einer Kugelwelle von zirkularer Polarisation entspricht. Dieser Schluß scheint aber nicht berechtigt, weil das besprochene mechanische System, als ein bedingt periodisches betrachtet, einen sogenannten „entarteten“ Charakter besitzt, und deshalb die benutzte Festlegung der stationären Zustände in diesem Falle einen gewissen Grad von Unbestimmtheit enthält. Dieser Umstand, auf welchen übrigens Rubinowicz auch selber aufmerksam macht, und der schon dadurch zutage tritt, daß das System in zwei verschiedenen Weisen eine Separation von Variablen mit daraus folgender verschiedener Festlegung stationärer Zustände zuläßt, bewirkt aber, daß die Bewegung in den stationären Zuständen nur als durch eine Bedingung festgelegt angesehen werden kann; nämlich die, daß die Energie in

diesen Zuständen einem ganzen Multiplum von $h\omega$ gleich ist, wo ω die konstante Schwingungszahl des Systems bedeutet. Dagegen sind die Lage der Hauptachsen der elliptischen Bahn und deren Längenverhältnis als völlig unbestimmt zu betrachten, in dem Sinne, daß jede Bahn, die dem genannten Werte der Energie entspricht, als Grenzfall eines stationären Zustandes eines von dem betrachteten System unendlich wenig abweichenden nicht entarteten Systems vorkommen kann, wobei es natürlich von keiner prinzipiellen Bedeutung ist, daß die Festlegung der stationären Zustände dieser Systeme im allgemeinen nicht mittels der einfachen Methode der Separation von Variablen vorgenommen werden kann¹⁾. Es scheint daher nicht möglich, mit Hilfe der besprochenen Analogie irgend eine bestimmte Folgerung über den Charakter der Polarisierung der Eigenschwingungen in dem kugelförmigen Hohlraum zu ziehen, und eine Betrachtung der Hohlraumstrahlung scheint somit keinen Anhaltspunkt zu geben für einen Zweifel an die Annahme, die so direkt von dem Korrespondenzprinzip angewiesen scheint, daß die Strahlung, die einem Übergang zwischen zwei stationären Zuständen entspricht, im allgemeinen elliptisch polarisiert ist, und daß jeder Wert des Achsenverhältnisses der Elliptizität unter geeigneten Umständen vorkommen kann.

Bevor ich diese Bemerkungen über die zwei in Frage stehenden verschiedenen Behandlungsweisen des quantentheoretischen Strahlungsproblems — die wir kurz als den Korrespondenz Gesichtspunkt und den Koppelungsgesichtspunkt charakterisieren können — abschließe, möchte ich noch gern mit ein paar Worten versuchen, ihre Beziehungen zu den tiefliegenden ungelösten Schwierigkeiten der Strahlungstheorie zu charakterisieren. Was zunächst den Koppelungsgesichtspunkt betrifft, mag seine Bedeutung eben darin gesucht werden, daß er eine rein formale Behandlungsweise darbietet; und die Leistung, so verschiedenartige Phänomene wie photo-elektrischen Effekt und stehende Lichtwellen unter einen und denselben Formalismus zu bringen, wiegt reichlich das bisher beschränkte Anwendungsgebiet auf, welches viel zu erweitern kaum möglich sein dürfte, bevor wir der Lösung der Rätsel der Quantentheorie wesentlich näher sind als jetzt. Verschieden

¹⁾ Vgl. N. Bohr, l. c., S. 41, wo eine allgemeine Diskussion der Festsetzung stationärer Zustände gegeben ist für Systeme, die als von schwachen äußeren Kräften gestörte entartete Systeme angesehen werden können. Vgl. auch J. Burgers, *Het Atoommodel van Rutherford-Bohr*, S. 123, Dissertation Haarlem, 1918, wo ein durchgerechnetes sehr interessantes Beispiel angegeben ist von einem System, das bei einem geeigneten Grenzübergang zu stationären Zuständen eines isotropen Oszillators führt, die jedem gegebenen Werte des Achsenverhältnisses der Bahn entsprechen kann.

mag es sich mit dem Korrespondenzgesichtspunkte verhalten, der bisher auf immer neuen Anwendungsgebieten sich als fruchtbar zu bewähren scheint, ohne daß wir dadurch der Lösung der berührten Schwierigkeiten einen Schritt näher gekommen sind; es sei dann nur, daß wir mit jeder Erweiterung der Anwendung der Quantentheorie die Natur dieser Rätsel in immer schärferem Licht erblicken. Dies hängt damit zusammen, daß der besprochene Gesichtspunkt keineswegs ein abgeschlossener formaler ist, sondern vielmehr nur als eine Beschreibung gewisser allgemeiner Züge der Strahlungsprozesse angesehen werden mag. Eine rein formale Tendenz mag dieser Gesichtspunkt jedoch mit dem Koppelungsgesichtspunkte gemeinsam haben, nämlich daß beide der Bestrebung Ausdruck geben, die Quantentheorie als eine sinngemäße Verallgemeinerung der klassischen Strahlungstheorie erscheinen zu lassen, obwohl man sagen darf, daß sie diesem Ziel sich von entgegengesetzten Seiten zu nähern versuchen.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik, Juni 1921.

Über die Kohäsionskraft im Diamanten. (Nachtrag.)

Von A. Landé in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 15. Juni 1921.)

Eine neue Messung der Kompressibilität κ des Diamanten durch L. H. Adams¹⁾ im Carnegie-Institut hat den Wert

$$\kappa = 0,16 \cdot 10^{-12} \quad (1)$$

absolute Einheiten mit einer Unsicherheit von $\pm 0,02 \cdot 10^{-12}$ ergeben. Dieser Wert verdient sehr viel mehr Vertrauen, als der bisherige Wert $0,5 \cdot 10^{-12}$, den Th. W. Richards²⁾ erhalten hat, nicht nur wegen der zuverlässigeren Messungsmethode, sondern auch, weil man theoretisch aus den thermischen Daten des Diamanten auf eine so kleine Kompressibilität schließen muß. Es ergeben nämlich die Formeln von Einstein, Lindemann, Debye, Grüneisen nach Adams Berechnung die Zahlen

$$\kappa = 0,10, 0,13, 0,16, 0,11 \cdot 10^{-12}, \quad (2)$$

welche zum Teil noch kleiner sind als der direkt gemessene Wert (1). Ferner hat Fuchs³⁾ nach einer von Madelung angegebenen Präzisionsmethode für die Kompressibilitäten von Korund $\kappa = 0,38$ und Saphir $\kappa = 0,43 \cdot 10^{-12}$ gefunden, deren Kleinheit vom Diamanten wegen seiner außergewöhnlichen Eigenschaften übertroffen werden sollte.

Durch die Adamssche Messung klärt sich nun eine Schwierigkeit auf, welche sich bei einer Theorie der Kohäsionskraft im Diamanten⁴⁾ ergab. Ist nämlich das Gitterpotential durch einen zweigliedrigen Ausdruck

$$Y = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m}$$

annähernd dargestellt, so gilt die einfache Beziehung

$$\kappa = \frac{9}{n \cdot m \cdot U}, \text{ also } n \cdot m = \frac{9}{\kappa \cdot U}, \quad (3)$$

wo U die Sublimationswärme (Gitterenergie) pro Volumeinheit angibt. Wird hier die zurzeit als bester Wert anzusehende Größe 168 kcal/mol nach H. Cohn⁵⁾ eingesetzt, und κ nach Richards zu $0,5 \cdot 10^{-12}$ angenommen, so ergab sich $n \cdot m = 8,75$, ein theoretisch ganz unzulässiger Wert. Mit dem neuen Messungsergebnis $\kappa = 0,16 \cdot 10^{-12}$ von Adams erhält man dagegen das mehr als dreimal so große Produkt

$$n \cdot m = 27, \quad (4)$$

¹⁾ L. H. Adams, Journ. of Washington Acad. of Sciences **11**, 45, 1921.

²⁾ Th. W. Richards, ZS. f. phys. Chem. **61**, 183, 1907.

³⁾ Madelung und Fuchs, Ann. d. Phys. 1921, erscheint demnächst.

⁴⁾ A. Landé, ZS. f. Phys. **4**, 422, 1921, § 4. In Formel (25) gehört ($-Y$) in den Nenner.

⁵⁾ Hedwig Cohn, ZS. f. Phys. **3**, 143, 1920.

welches bei Benutzung der theoretischen Daten (2) zu

$$n \cdot m = 44, \quad 34, \quad 27, \quad 40 \quad (5)$$

noch übertroffen wird. Diese Werte deuten insgesamt hin auf die Exponenten

$$n = 5, \quad m = 7 \quad (6)$$

im Gitterpotential, soweit dieses überhaupt durch zwei Reihenglieder darstellbar ist. Der vom Verf. berechnete Aufbau des Diamanten aus gittersynchronen Tetraederatomen führt nun ebenfalls auf Exponenten ungefähr dieser Größe n und m zwischen 5 und 9 im Gitterpotential, soweit man dieses durch wenige Reihenglieder darstellt. Durch den neuen α -Wert findet also diese Theorie eine starke Stütze, soweit ihre wesentlichen Grundlagen in Betracht kommen, nämlich der Aufbau aus Tetraederatomen unter Einhaltung des Gittersynchronismus. Daß die Einzelheiten des benutzten Atommodells, Elektronenbahnen im Tetraederverband, exakt der Wirklichkeit entsprechen, soll damit keineswegs behauptet werden, vielmehr werden hier die von N. Bohr in Aussicht gestellten neuen Gesichtspunkte über den Atombau zu einer Modifikation zwingen, obwohl auch Bohr eine räumliche Symmetrie des Atoms beibehalten will. Zu einer Modifikation des Atommodells zwingt ebenfalls, daß sich theoretisch 250 kcal/mol ergab, d. i. die $1\frac{1}{2}$ -fache experimentelle Gitterenergie, obgleich wohl auch der experimentelle Wert hier noch keineswegs feststehen dürfte, da er auf indirektem Wege erschlossen worden ist. Jedenfalls scheint aber durch die neue Kompressibilitätsmessung die prinzipielle Schwierigkeit zum Verständnis der Kohäsionskraft im Diamanten (als einfachstes Beispiel eines homöopolaren Kristalles) aus dem Wege geräumt mit Hilfe der Annahme des Gittersynchronismus¹⁾, der natürlich infolge der Wärmebewegung nicht in jedem Augenblick ungestört den ganzen Kristall umfassen kann.

¹⁾ In einer ausführlichen Untersuchung kommt H. Thirring (ZS. f. Phys. 4, 1, 1921) zu dem Schluß, daß in homöopolaren Verbindungen von der Art des Diamanten raumsymmetrische Atome im Gitter niemals Anziehungskräfte aufeinander ausüben können, so daß eine elektrostatische Erklärung des Zusammenhaltens des Diamanten auf diesem Wege ausgeschlossen sei. Er schlägt daher vor, „daß beim Zusammentreten von homöopolaren Atomen die Valenzelektronen ihre Stellung, die sie im freien Einzelatom inne hatten, ganz verlassen und irgendwelche Bahnen in der Mitte zwischen zwei benachbarten Kernen beschreiben“ (Bindungsringe). Jedoch liegt zu dieser Vorstellung des Umschnappens der freien Atome zu den Bindungsringen kein Grund vor, wenn man die Vorstellung des Gittersynchronismus im Kristallverband einführt, ohne den, wie l. c. näher ausgeführt, meiner Meinung nach ein Verständnis der Kristallregelmäßigkeiten gar nicht möglich ist. Es sei noch bemerkt, daß der Gittersynchronismus implizite sowohl die Anziehungskräfte wie die Abstoßungskräfte enthält, welche Debye findet, indem er die Kräfte in jedem einzelnen Augenblick, nicht nur im Zeitmittel, berücksichtigt, wie es auch bei unserer Theorie geschieht.

Über die Dispersion der optischen Symmetrieachsen von Gips, Augit und Adular im kurzwelligen Ultrarot¹⁾.

Von Erich Goens in Berlin.

Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 3. Mai 1921.)

In zwei Arbeiten ist von Herrn Rubens²⁾ gezeigt worden, daß die optischen Symmetrieachsen monokliner Kristalle³⁾ im ultraroten Reststrahlengebiet eine erhebliche Dispersion aufweisen und sich im Einklang mit der elektromagnetischen Lichttheorie asymptotisch den dielektrischen Vorzugsrichtungen nähern. Da ferner von Herrn Dufet⁴⁾ im sichtbaren Gebiet an Kristallen des Neodym- und Praseodymsulfats anomale Dispersion der Symmetrieachsen in der Nähe von Absorptionsstreifen gefunden wurde, erschien es wünschenswert, den Verlauf der Achsendrehung in dem durch prismatische Zerlegung zugänglichen Teil des ultraroten Spektrums zu untersuchen, in welchem im Gegensatz zum Reststrahlengebiet die Möglichkeit stetiger Wellenlängenänderungen bei gesteigerter Homogenität der Strahlung gegeben ist.

Versuchsanordnungen und Meßverfahren.

Die Lage der Symmetrieachsen wurde mit Hilfe eines bereits von Herrn Rubens verwandten Verfahrens ermittelt. Man läßt linear polarisierte monochromatische Strahlung senkrecht auf eine parallel zur (010)-Ebene geschnittene Platte eines monoklinen Kristalls auffallen und bestimmt aus der Abhängigkeit des Durchlässigkeits- bzw. Reflexionsvermögens von der Orientierung des Kristalls gegen die Schwingungsebene des elektrischen Vektors die Azimute maximaler und minimaler Durchlässigkeit bzw. Reflexion, diese geben die Lage der beiden Symmetrieachsen für die betreffende Wellenlänge.

Die Versuchsanordnungen sind in Fig. 1a (Durchlässigkeitsmessungen) und Fig. 1b (Reflexionsmessungen) dargestellt. Die Strahlung eines Nernstbrenners *N* wurde durch Reflexion an einem Selenspiegel *Se* unter dem Polarisationswinkel polarisiert und durch ein Spiegelspektrometer *Sp* mit Wadsworthscher Anordnung⁵⁾ zur

¹⁾ Gekürzte Berliner Dissertation.

²⁾ H. Rubens, Berl. Ber. 1919, S. 976 und ZS. f. Phys. 1, 11, 1920.

³⁾ Untersucht wurden Gips, Augit, Adular und Rohrzucker.

⁴⁾ H. Dufet, Bull. soc. Franç. min. 24, 373, 1901.

⁵⁾ L. Wadsworth, Phil. Mag. (5) 38, 337, 1894.

Erhaltung des Minimums der Ablenkung spektral zerlegt [Prismen (brech. Winkel 60°) zwischen 1μ bis 8μ Flußspat, 8μ bis 13μ Steinsalz]. Zur Strahlungsmessung diente ein Mikroradiometer R in der von Herrn H. Schmidt¹⁾ beschriebenen Form. H_1 , H_2 , H_3 und P , P_1 , P_2 , P_3 sind versilberte Hohl- bzw. Planspiegel, K ein Klappschirm, M und G Schutzgehäuse. Die Vorrichtung zum Drehen der Kristallpräparate bestand bei den Durchlässigkeitsmessungen in einer Drehscheibe D von der Form eines Linsenhalters einer optischen Bank, dessen schwerer Fuß durch Anschläge (in der Fig. 1a angedeutet) so fixiert war, daß sich der aufgebrachte Kristalldünnschliff etwas außer-

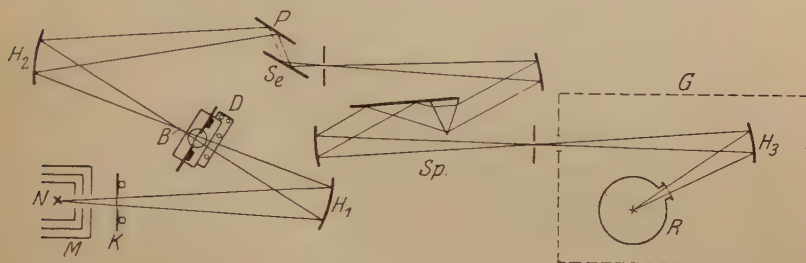


Fig. 1a.

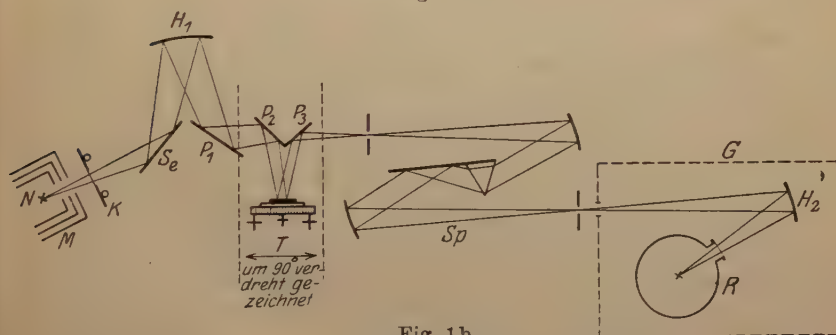


Fig. 1b.

halb des Vereinigungspunktes B befand. Bei den Reflexionsmessungen wurde der Kristall auf einer Unterlage auf dem Stelltisch T gedreht, wobei die Parallelität der reflektierenden Fläche mit Hilfe einer Dosenlibelle aufrecht erhalten wurde.

Die Messungen vollzogen sich folgendermaßen. Die Kristallpräparate wurden mit einer äußerlich kenntlichen Vorzugsrichtung parallel zur Indexlinie auf dem drehbaren Teil der Vorrichtungen befestigt, schrittweise um $22\frac{1}{2}^\circ$ gedreht und in den einzelnen Lagen das Durchlässigkeits- bzw. Reflexionsvermögen bestimmt, also bei

¹⁾ H. Schmidt, Ann. d. Phys. (4) 29, 1001, 1909.

einer vollen Umdrehung für 16 Lagen des Kristalls. In den meisten Fällen beschränkten sich die Messungen auf eine halbe Umdrehung, da von da ab die Werte sich wiederholen müssen. Die Ausgangslage (Nullinie der Teilung) bildete fast genau die Schwingungsebene des elektrischen Vektors. Der Drehungssinn war in der Strahlrichtung gesehen so, daß sich die Schwingungsebene des elektrischen Vektors im positiven Sinn gegen die Vorzugsrichtung drehte. Zum Zwecke der Energiemessung wurde die Drehscheibe fortgenommen bzw. die reflektierende Kristallfläche durch einen Silberspiegel ersetzt, dessen Reflexionsvermögen in dem in Frage kommenden Spektralbereich (8μ bis 13μ) gleich 100 Proz. gesetzt wurde. Die Auftragung der so erhaltenen Durchlässigkeits- bzw. Reflexionswerte als Funktion der Drehungswinkel (wo die Werte nur zwischen 0° bis 180° gemessen waren, wurde ihre Auftragung wiederholt) ergeben eine sinusartige Kurve, in folgendem kurz als „Drehkurve“ bezeichnet, mit zwei Maximis und Minimis, deren Winkelwerte paarweise der Lage der Symmetrieachsen bezogen auf die Vorzugsrichtung entsprachen (vgl. z. B. Fig. 4, $10,2\mu$ und $10,8\mu$). Die genauen Werte wurden nach dem Vorgange von Herrn Rubens¹⁾ durch Bestimmung der Schwerlinien in den konkaven und konvexen Kurvenbögen ermittelt.

Bei den Reflexionsmessungen war, wie aus Fig. 1b ersichtlich, aus Gründen der bequemerer Aufstellung der reflektierende Kristallspiegel im Strahlengange zwischen dem Polarisator *Se* und dem Spiegelspektrometer *Sp* angeordnet. Letzteres übt gleichfalls eine schwache polarisierende Wirkung aus, wobei die Polarisationsrichtung zu derjenigen des Selen spiegels senkrecht gerichtet ist. Diese Spektrometerpolarisation kann jedoch, wie leicht zu übersehen, weder auf die beobachtete Lage der Symmetrieachsen, noch auf die Werte des maximalen und minimalen Reflexionsvermögens einen merklichen Einfluß haben; nur nehmen aus diesem Grunde die Drehkurven in einigen Fällen eine Form an, welche von der Gestalt einer Sinuskurve insofern abweicht, als die Maxima etwas zu breit, die Minima zu schmal erscheinen.

Endlich wurde die geringe Abweichung der Schwingungsebene des elektrischen Vektors von der Nullinie der Teilung durch Anwendung der Verfahren auf eine achsenparallele Quarzplatte mit bekannter Lage der Vorzugsrichtungen gemessen und als Korrekturen angebracht.

Untersucht wurden mit Hilfe von Durchlässigkeitsmessungen: Gips im Bereich von $2,4\mu$ bis $8,2\mu$, mit Hilfe von Reflexionsmessungen:

¹⁾ H. Rubens, l. c.

Gips im Bereich von $8,2\mu$ bis $12,0\mu$, Augit zwischen $8,6\mu$ bis $12,8\mu$ und Adular zwischen $8,2\mu$ bis $10,0\mu$. Die benutzten Kristallpräparate waren größtenteils die bereits von Herrn Rubens verwandten. Die Resultate sind in Tab. 1 bis 3 und in Fig. 2, 5 und 6 enthalten. Erstere geben für die einzelnen Wellenlängen das Durchlässigkeits- bzw. Reflexionsvermögen für die parallel zu den Achsen schwingende Strahlung (D_{\max} und D_{\min} , bzw. R_{\max} und R_{\min} , in folgendem als „Hauptdurchlässigkeits-“ bzw. „Hauptreflexionswerte“ bezeichnet), ferner die Azimute der zugehörigen Schwingungsrichtungen φ_{\max} und φ_{\min} ($0^\circ \leq \varphi < 180^\circ$), endlich den Winkel φ_0 einer bestimmt gewählten Symmetrieachse, deren Bewegung mit der Wellenlänge in Fig. 2, 5 und 6 zusammen mit dem Verlauf der Hauptdurchlässigkeits- bzw. Reflexionswerte wiedergegeben ist. Die vorausgehende Angabe von φ_{\max} und φ_{\min} erschien angebracht, da, wie sich zeigen wird, die Wahl der Werte für φ_0 an gewisse, experimentell nicht sicher zu beweisende Voraussetzungen über den Verlauf der Hauptdurchlässigkeits- und Reflexionswerte geknüpft ist, während φ_{\max} und φ_{\min} eindeutig definiert sind.

Die Ergebnisse.

Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Die Dispersion der optischen Symmetrieachsen in Gips ist für das sichtbare Gebiet bereits mehrfach untersucht worden, zuletzt und wohl am genauesten von Herrn Berek¹⁾.

Die Ergebnisse der vorliegenden Messungen sind in Tab. 1 und Fig. 2a und b enthalten. Für die Untersuchung des vor dem ersten Streifen metallischer Reflexion ($8,7\mu$) liegenden Gebietes ist die Durchlässigkeitsmethode wegen des meist beträchtlichen Dichroismus am geeignetsten. Verwandt wurden zwei Spaltstücke aus dem gleichen Material (Fundort: Wimmelburg b. Eisleben), eins von $0,15_5$ mm Dicke im Bereich von $2,4\mu$ bis $6,4\mu$ und eins von $0,04_3$ mm im Bereich von $6,0\mu$ bis $8,2\mu$, deren Beschaffenheit unter dem Polarisationsapparat geprüft wurde. Sie wurden so auf die Drehscheibe gebracht, daß man in der Strahlrichtung auf die $(0\bar{1}0)$ -Ebene sah und die Richtung des faserigen Bruchs mit der Indexlinie zusammenfiel. Diese Richtung bildet mit der Vertikalachse einen Winkel von 66° .

Im Bereich des mit dem dickeren Blättchen durchmessenen Spektralgebietes zeigen die Kurven für die Hauptdurchlässigkeitswerte (Fig. 2b) gemeinsam die Kristallwasserbande bei $2,9\mu$ und die Absorptionsbande des SO_4 -Ions bei $4,55\mu$. Der feinen Bande bei $2,50\mu$ in

¹⁾ M. Berek, Neues Jahrb. f. Min., Beil., **33**, 583, 1912.

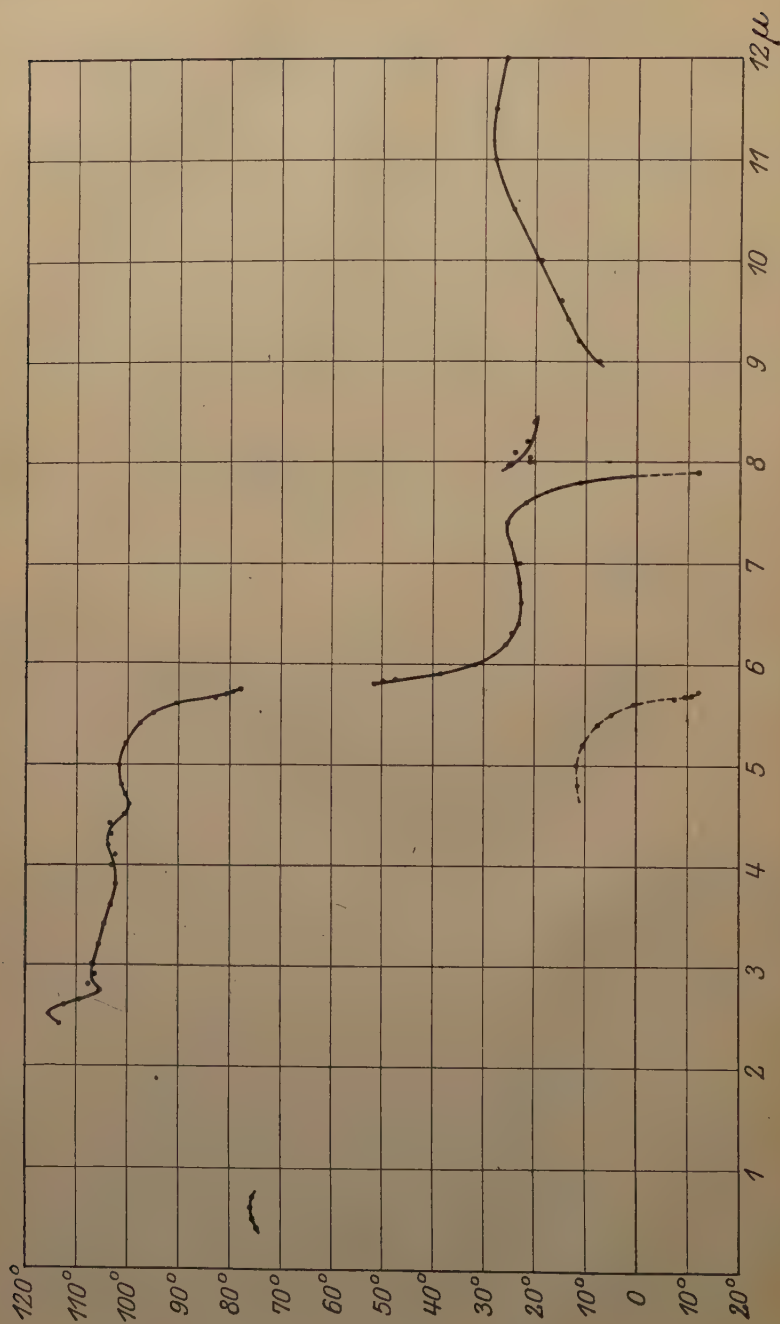


Fig. 2 a.

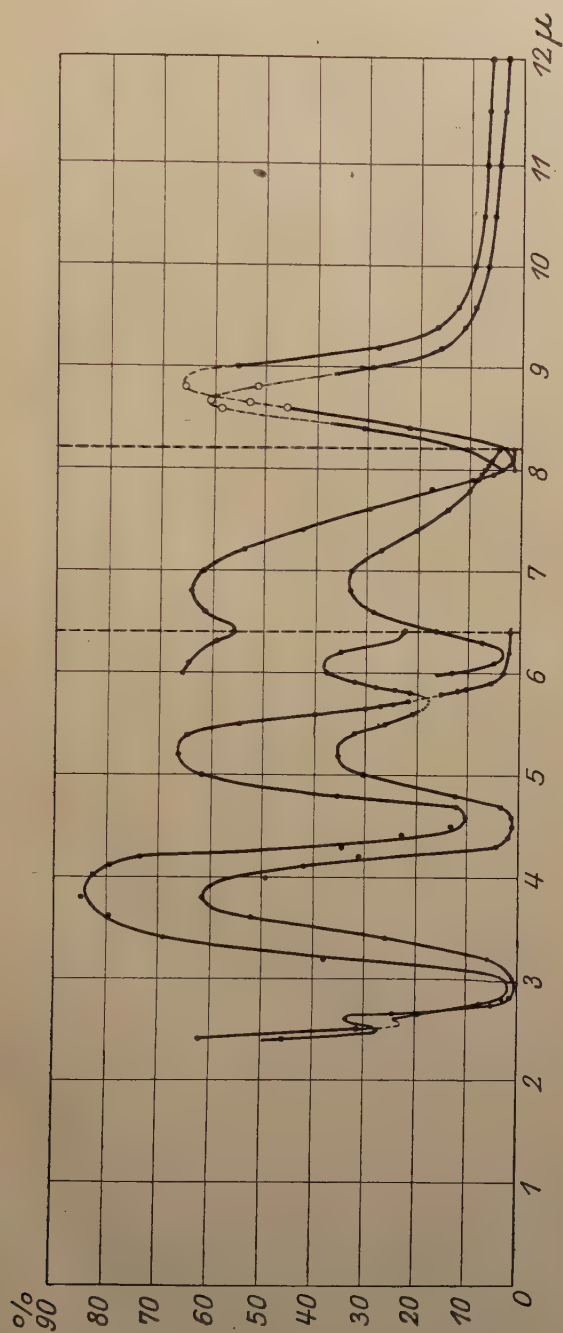


Fig. 2 b.

der höher liegenden Kurve entspricht möglicherweise eine etwas langwelligere in der anderen.

Der Verlauf der Achsendispersion (Fig. 2a) ist für diejenige Symmetrieachse dargestellt, welche für die erste untersuchte Wellenlänge die Achse maximaler Durchlässigkeit ist. Die Kurve zeigt zwischen 3μ und 4μ einen schwachen, fast linearen Abfall, anschließend beschreibt sie bis $4,9\mu$ eine flache, aber deutlich ausgeprägte „Wellenbewegung“, die fast genau in das Gebiet der SO_4 -Bande fällt. Ihre Gesamthöhe beträgt $\sim 4^\circ$, ihr Verlauf wäre vielleicht bei Anwendung engerer Spalten noch ausgeprägter gewesen, dies war aber bei der starken Absorption nicht möglich. Eine Ähnlichkeit mit der Achsenbewegung, wie sie von Herrn Dufet¹⁾ am Neodymsulfat innerhalb der Absorptionsbande im Orange gefunden wurde, und dem Verlauf des Brechungsindex bei anomaler Dispersion ist danach unverkennbar. Nach einem schwachen Maximum bei $\sim 5\mu$ krümmt sich die Kurve rasch gegen die Abszissenachse mit zunehmender Annäherung an die Wellenlänge $5,76\mu$.

Der Verlauf der Achsendrehung in der unmittelbaren Umgebung dieses Punktes ist nicht mit Sicherheit eindeutig zu bestimmen. Nimmt man an, wie dies in Fig. 2b gezeichnet ist, daß bei $5,76\mu$ ein Schnittpunkt der beiden Hauptdurchlässigkeitskurven vorhanden ist, so folgt daraus der in Fig. 2a wiedergegebene Verlauf der Achsendrehung. Das Vorhandensein des Schnittpunktes bedingt nämlich, daß der Achse maximaler Durchlässigkeit für die letzte vor dem Schnittpunkt untersuchte Wellenlänge der Achse minimaler Durchlässigkeit für die erste dahinterliegende entsprechen muß. Es ist jedoch noch eine zweite Deutung des Verlaufs der Achsendrehung möglich, wenn man nämlich annimmt, daß die beiden Hauptdurchlässigkeitskurven sich nicht schneiden, sondern daß die D_{max} -Kurve bei $5,76\mu$ lediglich eine Einsenkung besitzt, welche bis dicht an die D_{min} -Kurve heranreicht. In diesem Falle wird der Gang der Achsendrehung in Fig. 2a durch die punktierte Linie dargestellt. Nach dem beobachteten Verlauf der Hauptdurchlässigkeitskurven ist allerdings die Annahme eines Schnittpunktes die bei weitem wahrscheinlichere.

Wegen der wachsenden Abnahme der Durchlässigkeit mit zunehmender Wellenlänge wurden die Messungen mit dem dickeren Gipsplättchen bei $6,4\mu$ abgebrochen, der Versuch, sie noch von 3μ ab in Richtung kürzerer Wellen fortzusetzen, gelang bei dem geringen Dichroismus nur im beschränkten Maße. Soweit die Messungen

¹⁾ H. Dufet, l. c.

reichen, scheinen die Symmetrieachsen wieder eine wellenartige Bewegung mit dem Zentrum bei $2,65\mu$, ähnlich der bei $4,4\mu$ gelegenen, auszuführen. Bemerkenswert ist, daß sich aus den aufeinanderfolgenden Drehkurven für $2,5\mu$, $2,6\mu$, $2,65\mu$ und $2,75\mu$ sicher auf das Vorliegen von zwei Schnittpunkten der Hauptdurchlässigkeitskurven bei etwa $2,52\mu$ und $2,70\mu$ schließen läßt. Denn da sich die Lagen der Achsen kleinster Durchlässigkeit für $2,60\mu$ und $2,65\mu$ stetig an die Lagen der Achsen größter Durchlässigkeit für die vorangehenden und folgenden Wellenlängen ($2,5\mu$ bzw. $2,75\mu$) anschließen (vgl. Tab. 1), müssen sowohl zwischen $2,5\mu$ und $2,6\mu$ als auch zwischen $2,65\mu$ und $2,75\mu$

Tabelle 1. Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Bezugsebene: (010).

Bezugsrichtung: faseriger Bruch.

λ	D_{\max}	D_{\min}	φ_{\max}	φ_{\min}	φ_0	λ	D_{\max}	D_{\min}	φ_{\max}	φ_{\min}	φ_0
μ	Proz.	Proz.	0	0	0	μ	Proz.	Proz.	0	0	0
Durchlässigkeit, $d = 0,15\text{ mm}$						Durchlässigkeit, $d = 0,043\text{ mm}$					
2,4	61,9	45,8	113,4	23,4	113,4	6,0	65,4	13,7	—	—	—
2,5	31,2	27,4	115,4	25,4	115,4	6,1	64,3	5,1	—	—	—
2,6	33,5	23,4	22,5	112,5	112,5	6,3	59,3	7,7	114,3	24,3	24,3
2,65	24,2	19,8	19,6	109,6	109,6	6,4	55,9	16,4	113,0	23,0	23,0
2,75	7,3	5,0	105,5	15,5	105,5	6,6	61,5	29,1	112,7	22,7	22,7
2,8	3,0	1,7	107,8	17,8	107,8	6,8	64,0	33,3	113,0	23,0	23,0
2,9	1,7	1,1	106,7	16,7	106,7	7,0	61,6	33,2	113,0	23,0	23,0
3,0	3,1	1,3	106,9	16,9	106,9	7,2	54,0	27,4	114,8	24,8	24,8
3,2	37,9	5,9	105,8	15,8	105,8	7,4	42,7	20,5	115,4	25,4	25,4
3,4	68,9	26,0	104,7	14,7	104,7	7,6	29,7	14,7	111,8	21,8	21,8
3,6	79,6	52,0	103,3	13,3	103,3	7,8	17,4	10,2	101,1	11,1	11,1
3,8	84,4	61,4	102,4	12,4	102,4	7,9	9,4	8,3	78	168	—
4,0	82,0	49,0	103,3	13,3	103,3	7,95	8,0	5,7	25	115	25
4,1	79,3	41,0	102,8	12,8	102,8	8,0	7,4	3,5	21	111	21
4,2	73,4	31,0	103,8	13,8	103,8	8,05	6,4	2,2	21	111	21
4,4	23,0	2,1	103,3	13,3	103,3	8,1	5,8	1,8	24	114	24
4,5	13,4	1,2	100,8	10,8	100,8	8,2	4,2	1,6	22	112	22
4,6	10,4	1,7	99,9	9,9	99,9	Reflexion					
4,7	12,2	3,5	100,4	10,4	100,4	R_{\max}	R_{\min}				
4,8	35,5	12,4	101,3	11,3	101,3	8,0	4,0	1,4	—	—	—
5,0	61,3	30,5	101,5	11,5	101,5	8,2	10,8	3,0	110,9	20,9	20,9
5,2	66,0	35,5	100,4	10,4	100,4	8,4	31,2	22,1	110,0	20,0	20,0
5,4	65,5	32,3	97,7	7,7	97,7	8,6	(58,7)	(45,9)	Deformiert		
5,5	54,8	26,1	95,0	5,0	95,0	8,65	(61,0)	(53,2)			
5,6	40,2	21,0	90,7	0,7	90,7	8,8	(65,8)	(51,8)			
5,65	30,3	19,0	82,8	172,8	82,8	9,0	55,4	29,3	7,6	97,6	7,6
5,68	27,4	18,1	80,1	170,1	80,1	9,2	28,5	16,0	11,7	101,7	11,7
5,70	25,0	17,8	79,2	169,2	79,2	9,4	16,8	11,3	13,9	103,9	13,9
5,73	22,0	17,8	77,9	167,9	77,9	9,6	12,7	9,3	15,1	105,1	15,1
5,80	21,6	15,7	141,5	51,5	51,5	10,0	9,3	6,8	19,0	109,0	19,0
5,83	24,8	12,6	139,5	49,5	49,5	10,5	7,7	5,3	24,5	114,5	24,5
5,85	28,5	10,4	137,5	47,5	47,5	11,0	6,9	4,4	28,0	118,0	28,0
5,90	32,5	5,9	128,5	38,5	38,5	11,5	6,5	3,7	28	118	28
6,0	37,7	3,0	121,5	31,5	31,5	12,0	5,8	3,1	26	116	26
6,2	35,0	2,3	115,4	25,4	25,4						
6,4	22,6	2,2	113,2	23,2	23,2						

die Achsen größter und kleinster Durchlässigkeit ihre Rolle tauschen, d. h. sich die Hauptdurchlässigkeitskurven schneiden. Indem hierdurch die Möglichkeit von Schnittpunkten der Hauptdurchlässigkeitskurven dargetan wird, erhält die oben diskutierte Annahme eines solchen bei $5,76\mu$ eine Stütze.

Für das sichtbare Gebiet sind einige Werte nach den Berekschen Messungen¹⁾ eingetragen, die ein flaches Maximum bei $\sim 0,57\mu$ ergeben. Bemerkenswert ist die große Abweichung (minimal 38°) von den letzten Werten der vorliegenden Messungen, es müssen also in dem dazwischenliegenden Gebiet noch erhebliche Drehungen stattfinden.

Für die Untersuchung des Gebietes von $6,4\mu$ bis an die Grenze der metallischen Reflexion wurde das Gipsplättchen von $0,04_3$ mm Dicke verwandt. Zur Kontrolle wurde auch bei diesem die Lage der Symmetrieachsen für $6,4\mu$ ermittelt, sie stimmt bis auf $0,2^\circ$ mit der für das dickere Spaltstück erhaltenen überein, also völlig innerhalb der Versuchsfehler. Ebenso fügt sich der übergreifend bestimmte Wert für $6,3\mu$ gut in die Dispersionskurve der Symmetrieachsen ein. Zur besseren Deutung des Verlaufs der Hauptdurchlässigkeitswerte wurden diese noch allein für $6,0\mu$ und $6,1\mu$ unter Zugrundelegung der bereits bekannten Achsenlagen ermittelt. Hiernach zeigt die D_{\min} -Kurve eine starke, relativ scharfe Bande bei $6,2\mu$, die D_{\max} -Kurve eine schwache bei $6,4\mu$, weiterhin fallen beide Kurven nach einem Gebiet etwas größerer Durchlässigkeit rasch ab. Über $8,2\mu$ hinaus ließen sich die Messungen nicht vortreiben, doch genügte es, um an die darauf folgenden Reflexionsmessungen Anschluß zu erhalten.

Der Verlauf der Dispersion der Symmetrieachsen zeigt ein flaches Minimum bei $6,6\mu$, darauf einen leichten Anstieg, der hinter $7,4\mu$ in einen rapiden Abfall übergeht. Die letzten aufgenommenen Punkte ($7,95\mu$ bis $8,2\mu$) sind infolge der nur wenige Millimeter betragenden Ausschläge für die durchgelassene Energie ziemlich gestreut, sie lassen indes auf einen Abfall mit wachsender Wellenlänge schließen. Ganz unsicher ist der Punkt $7,9\mu$, für den der Dichroismus fast verschwindet. Eine nähere Untersuchung war bei den ungünstigen Meßverhältnissen aussichtslos. Die Anordnung des hinter $7,92\mu$ liegenden Kurventeiles entspricht der angenommenen Überschneidung der Hauptdurchlässigkeitskurven bei $7,92\mu$ und der damit verbundenen Überführung der D_{\min} -Achse in die D_{\max} -Achse. Auch hier ist ebenso wie bei $5,76\mu$ eine zweite Art der Darstellung möglich, wenn man annimmt, daß

¹⁾ M. Berek, l. c.

die Hauptdurchlässigkeitskurven sich nicht schneiden, letztere Möglichkeit ist aber wiederum wenig wahrscheinlich.

Die Untersuchungen wurden dann mit Hilfe von Reflexionsmessungen an einer natürlichen Spaltfläche, und zwar der $(0\bar{1}0)$ -Ebene, einer $\sim 9 \times 11$ cm großen Gipsplatte aus demselben Material fortgesetzt. Bezugsrichtung war wieder die Richtung des faserigen Bruches, so daß die Resultate an die bisherigen ohne weiteres anschlossen. Die optische Beschaffenheit des benutzten Flächenstücks war befriedigend, wenn auch nicht von der Güte geschliffener Flächen. Zur Kontrolle wurde zunächst die Lage der Symmetrieachsen für $8,2\mu$ bestimmt, die Abweichung von dem aus den Durchlässigkeitsmessungen abgeleiteten Wert beträgt $\sim 1^\circ$ und liegt innerhalb der Fehlergrenze. Dabei entspricht der Achse maximaler Durchlässigkeit die Achse minimaler Reflexion. Für $8,0\mu$ wurden nur R_{\max} und R_{\min} zur Vervollständigung der Hauptreflexionskurven bestimmt.

Letztere bestehen aus zwei scharfen, etwas gegeneinander verschobenen Erhebungen im Gebiet von 8μ bis $9,5\mu$, die sich offenbar bei etwa $8,7\mu$ schneiden. Genauere Angaben bezüglich der Umgebung von $8,7\mu$ werden durch das Auftreten systematischer Verzerrungen der Drehkurven für $8,6\mu$, $8,65\mu$ und $8,8\mu$ verhindert. Demzufolge stellen die Maximal- und Minimalwerte dieser Kurven (in Fig. 2b umringelt eingetragen) nur annähernd die Hauptreflexionswerte dar, für die Ableitung der Achsenlagen sind sie leider völlig unbrauchbar. In Fig. 4 ist als Probe eine derartige Aufeinanderfolge verzerrter Drehkurven ($10,3\mu$, $10,4\mu$, $10,6\mu$) für den noch zu besprechenden Augit wiedergegeben, die deformierten Kurven für Gips $8,6\mu$, $8,65\mu$, $8,8\mu$ gleichen in der Form ungefähr den Spiegelbildern der erstgenannten an der Ordinatenachse. Die Entstehung der Verzerrungen erklärt sich aus der spektralen Unreinheit der Spektrometerstrahlung, indem in den Wellenlängenbereichen, in denen die Verzerrungen auftreten, die Komponenten des Strahlungsgemisches erheblich voneinander abweichende Drehkurven liefern, aus deren Überlagerung die deformierten Kurven hervorgehen.

Für $8,2\mu$ und $8,4\mu$ und dann wieder von 9μ ab war die Lage der Symmetrieachsen in gewöhnlicher Weise bestimmbar: die ersten beiden Werte geben einen schwachen Abfall der Dispersionskurve, von 9μ ab hat man einen relativ steilen, anfangs gekrümmten Anstieg, der zwischen $9,5\mu$ und 11μ in einen fast linear verlaufenden Teil übergeht. Die letzten beiden Werte ($11,5\mu$ und 12μ), die aus ziemlich mangelhaften Drehkurven abgeleitet sind, können lediglich beweisen, daß sich der lineare Anstieg nicht fortsetzt. Überhaupt ist bei dem

weiteren Abstand der letzten Punkte die Kurve möglicherweise komplizierter, für eingehendere Messungen sind aber die Versuchsbedingungen zu ungünstig. Die gegenseitige Orientierung der Kurvenzweige beiderseits $8,7\mu$ entspricht der angenommenen Durchschneidung der Hauptreflexionskurven in diesem Punkt.

Augit $[\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6]$. Über die Dispersion der optischen Symmetrieachsen im Augit, liegen im sichtbaren Spektralgebiet Messungen von Herrn Wülfing¹⁾ vor.

Tabelle 2. Augit $[\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6]$.

Bezugsebene: (010).

Bezugsrichtung: Vertikalachse.

λ	R_{\max}	R_{\min}	φ_{\max}	φ_{\min}	φ_0	λ	R_{\max}	R_{\min}	φ_{\max}	φ_{\min}	φ_0
μ	Proz.	Proz.	0	0	0	μ	Proz.	Proz.	0	0	0
8,6	(6,8)	(2,0)	Deformiert			10,4	(49,2)	(34,2)	Deformiert		
8,8	21,4	3,5	100,8	10,8	10,8	10,6	(63,0)	(30,9)			
9,0	57,0	6,7	100,6	10,6	10,6	10,8	68,9	25,0	0,5	90,5	90,5
9,2	69,0	7,4	101,0	11,0	11,0	11,0	69,8	21,8	0,7	90,7	90,7
9,4	62,3	7,0	101,9	11,9	11,9	11,2	70,8	19,8	0,9	90,9	90,9
9,6	41,3	6,3	102,6	12,6	12,6	11,4	68,7	18,3	1,4	91,4	91,4
9,7	(26,7)	(7,7)	Deformiert			11,6	59,7	16,2	1,6	91,6	91,6
9,8	(22,6)	(11,2)				11,8	41,6	14,3	2,0	92,0	92,0
9,9	(29,0)	(13,9)				12,0	26,9	12,9	2,5	92,5	92,5
10,0	38,0	12,7				12,2	21,0	11,5	2,5	92,5	92,5
10,1	46,5	12,2	63,9	153,9	63,9	12,5	16,4	10,7	2,7	92,7	92,7
10,2	48,0	15,0	68,9	158,9	68,9	12,8	13,2	9,6	1,1	91,1	91,1
10,3	(48,5)	(23,6)	Deformiert								

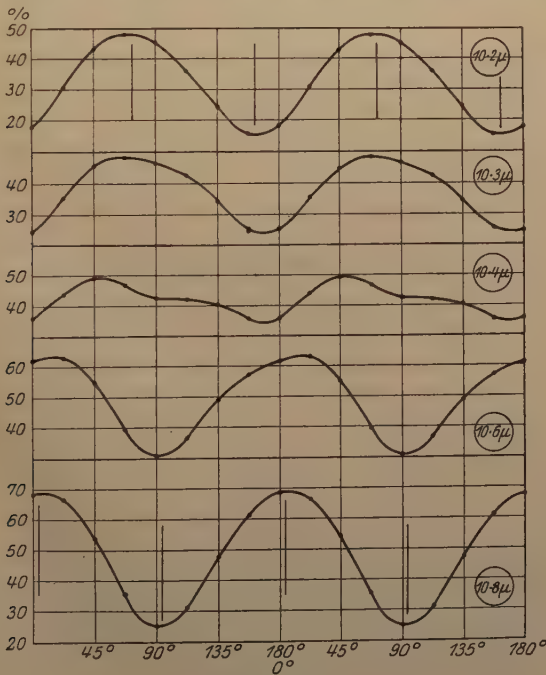
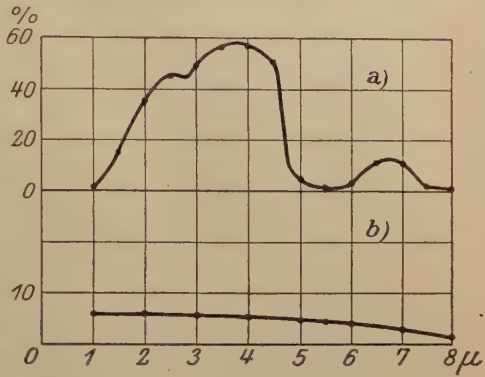
Das bei der vorliegenden Untersuchung benutzte Material bestand in einem $0,46\text{ mm}$ dicken Dünnschliff und einer $5,4 \times 5,8\text{ cm}$ großen, aus zwei gleichen Schnittstücken zusammengesetzten Fläche aus einem aus Nordmarken (Schweden) stammenden Kristall. Als Bezugsrichtung diente die Richtung der Vertikalachse, deren Lage durch zahlreiche feine Sprünge gekennzeichnet war. Bei den Reflexionsmessungen war die reflektierende Oberfläche die (010)-Ebene. Da der positive Drehungssinn des Kristalls beibehalten wurde, ergeben sich die Winkelwerte der Achsenlagen für die (010)-Ebene durch Umkehr der Vorzeichen.

Der Dünnschliff erwies sich nach orientierenden Messungen im Gebiet von 1μ bis 8μ für den vorliegenden Zweck als ungeeignet, da entweder der Dichroismus zu schwach oder die Absorption zu groß war. Ebenso versagte hier die Reflexionsmethode wegen der geringen Verschiedenheit der Reflexionsvermögen. Da, soweit festgestellt, überhaupt noch keine Durchlässigkeits- und Reflexionsmessungen für Augit im kurzwelligen Ultrarot vorliegen, wurden aus

¹⁾ Entnommen aus H. Dufet, Recueil des donnees numeriques, T. II.

den Meßreihen durch Mittelbildung zwischen den Durchlässigkeits- bzw. Reflexionswerten zweier um 90° verschiedenen Lagen die entsprechenden Werte für natürliche Strahlung errechnet. Sie sind in Fig. 3 dargestellt, tragen indes nur orientierenden Charakter.

Bessere Ergebnisse wurden in dem ziemlich ausgedehnten Gebiet selektiver Reflexion zwischen $8,5\mu$ und 13μ erzielt (Tab. 2, Fig. 5a und b). Wie beim Gips treten in einzelnen Spektralgebieten Verzerrungen in den Drehkurven auf, und zwar zwischen $9,7\mu$ bis $9,9\mu$, $10,3\mu$ bis $10,6\mu$ (in Fig. 4 dargestellt) und für die erste untersuchte Wellenlänge $8,6\mu$. Der Vergleich der deformierten Kurven untereinander läßt weiter gewisse Beziehungen erkennen, z. B.



ähnelt die Drehkurve für $9,7\mu$ der für $10,3\mu$, ferner die Kurve $9,9\mu$ der Kurve $10,6\mu$, wenn man sich letztere nacheinander an der Ordinaten- und Abszissenachse gespiegelt denkt. Die Lage der Symmetrieachsen und

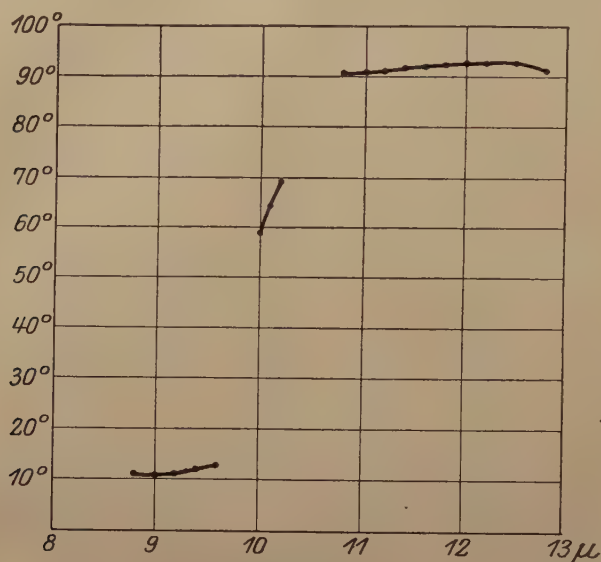


Fig. 5a.

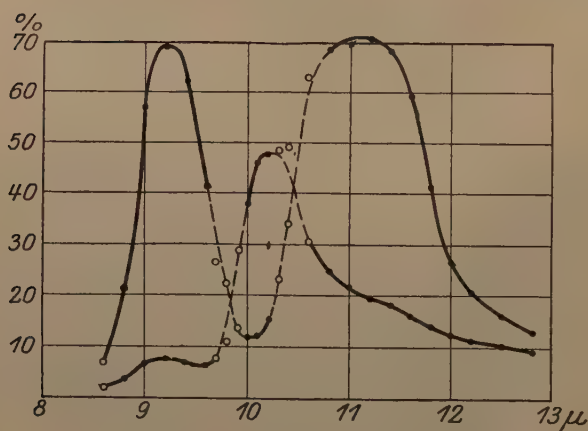


Fig. 5b.

die Hauptreflexionswerte bleiben in den betreffenden Spektralgebieten unbestimmbar¹⁾, bezüglich des Verlaufs der letzteren ergibt sich die in Fig. 5b dargestellte Form mit den beiden Schnittpunkten bei $9,8\mu$

¹⁾ Die Extremwerte der verzerrten Kurven sind in Fig. 5b wieder umringelt eingetragen.

und $10,45\mu$ als die natürlichste. Die eine der beiden Reflexionskurven besteht danach in einer schmalen und einer breiteren starken Erhebung bei $9,25\mu$ bzw. $11,1\mu$, die durch eine tiefe Einsenkung bei $10,05\mu$ voneinander getrennt sind, die andere in einer schwächeren Erhebung bei $10,25\mu$ und einer sehr flachen bei $\sim 9,2\mu$. Der zum Teil enorme Unterschied der Hauptreflexionswerte begünstigte die Genauigkeit der Achsenbestimmung. Der Gang der Achsendispersion ist in Fig. 5a für diejenige Symmetrieachse dargestellt, welche zu Anfang die Achse minimaler Reflexion bildet. Die Kurve zeigt zwischen $8,8\mu$ und $9,6\mu$ einen schwachen Anstieg von kaum 3° . Für $9,7\mu$, $9,8\mu$ und $9,9\mu$, der Umgebung des ersten Schnittpunktes, sind, wie erwähnt, die Drehkurven verzerrt. Die Lage des Punktes $10,0\mu$ ist gegen die des Punktes $9,6\mu$ um fast genau 45° verschoben, und zwar unter Berücksichtigung des Schnittpunktes der Hauptreflexionskurven im Sinne wachsender Winkel. Er bildet zusammen mit $10,1\mu$ und $10,2\mu$ einen steil ansteigenden, annähernd linearen Kurventeil. Die folgenden, bei $10,3\mu$, $10,4\mu$ und $10,6\mu$ ausgeführten Messungen müssen wegen starker Deformation der Drehkurven wieder ausscheiden. Von $10,8\mu$, dessen zugehöriger Winkelwert auf Grund der erneuten Überschneidung um $\sim 20^\circ$ größer als der bei $10,2\mu$ anzunehmen ist, bis $12,8\mu$, der letzten untersuchten Wellenlänge, ist die Achsendrehung wie anfangs sehr gering; sie zeigt ein schwaches, fast lineares Anwachsen, ohne irgendwelche erkennbare Anomalien und ein flaches Maximum bei $\sim 12,5\mu$.

Adular $[(K,Na)AlSi_3O_8]$. Für das sichtbare Gebiet ist die Dispersion der optischen Symmetrieachsen von Herrn Petrow¹⁾ bestimmt worden.

Tabelle 3. Adular $[(K,Na)AlSi_3O_8]$.
Bezugsebene: (010), Bezugsrichtung: Klinachse.

λ	R_{\max}	R_{\min}	φ_{\max}	φ_{\min}	φ_0
μ	Proz.	Proz.	0	0	0
8,2	8,2	4,3	168	78	— 12
8,4	29,1	17,0	175	85	— 5
8,6	48,5	36,4	6	96	+ 6
8,8	47,3	36,7	22	112	22
9,0	38,8	25,7	37	127	37
9,05	35,5	26,1	45	135	45
9,1	35,4	27,0	66	156	66 (— 24)
9,2	42,5	23,1	94	4	94 (+ 4)
9,4	55,3	20,3	102	12	102 (12)
9,6	51,0	29,0	98	8	98 (8)
9,8	38,6	29,1	105	15	105 (15)
10,0	29,6	24,6	133	45	(133) (45)

¹⁾ K. Petrow, Neues Jahrb. f. Min., Beil.-Bd. 37, 457, 1914.

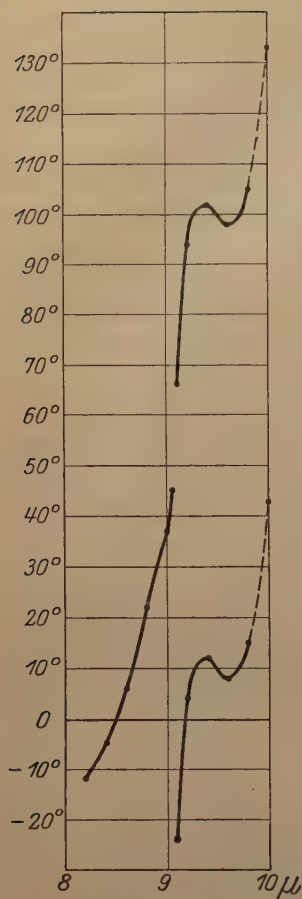


Fig. 6a.

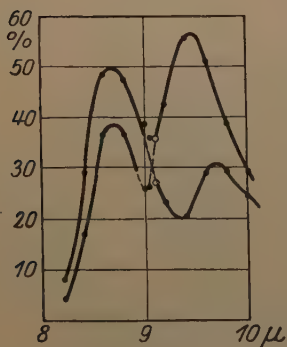


Fig. 6b.

Die vorliegenden Untersuchungen mußten sich aus den gleichen Gründen wie beim Augit auf das Gebiet selektiver Reflexion (8μ bis 10μ) beschränken. Die benutzte Kristallfläche ($\sim 6 \times 4$ cm) war aus gut aneinandergepaßten Schnittstücken eines vom St. Gotthard stammenden Kristalls zusammengesetzt und bildete die (010)-Ebene. Als Bezugsrichtung diente die Klinoachse, deren Richtung sich durch feine geradlinige Sprünge kennzeichnete, sie bildet in der (010)-Ebene einen Winkel von 64° mit der Vertikalachse. Wie beim Augit wurde der positive Drehungssinn beibehalten.

Verzerrte Kurven nach Art der bei Gips und Augit auftretenden zeigen sich hier nicht. Bezüglich des Verlaufs der Hauptreflexionskurven (Fig. 6b) bleibt es zweifelhaft, ob in der Umgebung von $9,1\mu$ ein Schnittpunkt anzunehmen ist, oder ob die höher gelegene Kurve die andere im ganzen untersuchten Spektralgebiet einschließt. In Fig. 6b sind beide Möglichkeiten angedeutet. Im übrigen besitzen die Hauptreflexionskurven je zwei Maxima, eins gemeinsam bei $8,7\mu$ und je ein weiteres bei $9,5\mu$ und $9,7\mu$. Die Dispersion der optischen Symmetrieachsen ist in Fig. 6a zu Beginn für die R_{\max} -Achse dargestellt. Im Gegensatz zum Augit zeigt die Kurve bereits vom Rande des selektiven Reflexionsgebietes an einen sehr steilen Anstieg bis hinter 9μ . Der Annahme eines Schnittpunktes der Hauptreflexionskurven entspricht dann eine weitere Fortsetzung der bisherigen Bewegung bis $\sim 9,2\mu$, an die sich nach einer vorübergehenden Umkehr eine erneute Achsendrehung im Sinne wachsender Winkel anzuschließen scheint. Im anderen Falle

wäre der Kurventeil von $9,1\mu$ ab um 90° tiefer zu legen (vergleiche Fig. 6a).

Meßgenauigkeit.

Bezüglich der Genauigkeit in der Bestimmung der Lage der Symmetrieachsen ist wesentlich, daß alle Fehler, die im Verwendungsbereich eines Präparates additive Konstanten sind (z. B. Orientierungsfehler des Kristalls gegen die Indexlinie infolge unscharfer äußerer Kennzeichnung der Vorzugsrichtungen, Betrag schätzungsweise ± 1 bis 2°), zwar den Absolutwert der Achsenlagen, nicht aber den Gang der Achsendispersion, auf den es hauptsächlich ankommt, beeinflussen. Die Unsicherheit der „relativen“ Lagen der Symmetrieachsen (d. h. bezogen auf die Nachbarwerte) beträgt bei den Durchlässigkeitsmessungen, nach gelegentlichen Doppelmessungen zu urteilen, nicht mehr als 1° , bei den Reflexionsmessungen an Gips und Adular mag sie etwas größer sein.

Schlußbemerkungen.

Im ganzen lehrt der experimentelle Befund, daß die Stellen stärkster Drehung der optischen Symmetrieachsen Schnittpunkten der Hauptdurchlässigkeits- bzw. Reflexionskurven sehr nahe liegen ¹⁾. Ein Zusammenhang der Achsendrehungen mit den Stellen stärkster Absorption und Reflexion ist im allgemeinen nicht erkennbar. Dies beweist aber keineswegs, daß ein derartiger Einfluß nicht besteht. Vielmehr wird man annehmen müssen, daß bei der Wirkung eines Absorptionsstreifens auf die Achsendrehung ähnliche spektrale Verschiebungen auftreten, wie bei dem Einfluß eines solchen Streifens auf den Brechungsindex oder das Reflexionsvermögen.

Es sei noch erwähnt, daß Herr Nakamura ²⁾ auf Grund der Dispersionstheorie einen Ausdruck für den Winkel der Symmetrieachsen mit einer beliebig gewählten Richtung im Kristall gegeben hat. Indes ist dieser Ausdruck unter der Voraussetzung der Durchsichtigkeit abgeleitet worden, kann daher für das untersuchte Gebiet genauere Gültigkeit nicht beanspruchen.

Zusammenfassung.

Es wurde die Dispersion der optischen Symmetrieachsen monokliner Kristalle im kurzwelligen Ultrarot verfolgt.

Die Lage der Achsen wurde nach Angabe von Herrn Rubens aus der Abhängigkeit des Durchlässigkeits- bzw. Reflexionsvermögens

¹⁾ Die Reflexionsmessungen an Adular liefern allerdings keine direkte Bestätigung dieser Regel, sprechen aber auch nicht dagegen.

²⁾ S. Nakamura, Phys. ZS. 6, 172, 1905.

für senkrecht einfallende, monochromatische und linear polarisierte Strahlung von der Orientierung der Schwingungsebene des elektrischen Vektors gegen den Kristall ermittelt. Die daraus abgeleiteten Schwingungsrichtungen größter und kleinster Durchlässigkeit bzw. Reflexion bezeichneten die Richtungen der Symmetrieachsen. Die zugehörigen größten und kleinsten Werte des Durchlässigkeits- bzw. Reflexionsvermögens („Hauptdurchlässigkeits- bzw. Hauptreflexionswerte“) wurden ebenfalls den Messungen entnommen.

Die Messungen erstreckten sich auf Gips von $2,4\mu$ bis 12μ , Augit von $8,6\mu$ bis $12,8\mu$ und Adular von $8,2\mu$ bis $10,0\mu$. Der Gang der Achsendispersion wurde zusammen mit den Hauptdurchlässigkeits- bzw. Reflexionswerten als Funktion der Wellenlänge dargestellt.

Vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Berlin unter Leitung von Herrn Geh. Rat Rubens angefertigt. Herrn Geh. Rat Rubens, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, spreche ich für die zuteil gewordene Unterstützung meinen besonderen Dank aus.

Eine Tafel zur logarithmischen Darstellung von Zahlenverhältnissen.

Von **E. M. v. Hornbostel** in Berlin.

(Eingegangen am 24. Juni 1921.)

Die Frage, wie musikalische Intervalle am zweckmäßigsten dargestellt werden, interessiert nicht nur den Musiktheoretiker, sondern auch den Physiker; das zeigt ihre erneute Erörterung in dieser Zeitschrift¹⁾. Da es sich vor allem darum handelt, Zahlenverhältnisse durch anschaulichere und für die Rechnung bequemere Ausdrücke zu ersetzen, so ist die Frage für jeden von praktischer Bedeutung, der oft mit Zahlenverhältnissen zu tun hat: also vornehmlich für den Physiker, Physiologen, Psychologen und Techniker, der mit Schall-, Licht- oder elektrischen Schwingungen arbeitet. Bei der weitgehenden Spezialisierung der Arbeitsgebiete sind die Wissenschaftler heute mehr denn je auf gegenseitige Hilfe angewiesen: es ist nötig, daß die Erfahrungen des Spezialisten auch anderen als den engsten Fachgenossen zugute kommen, und es ist wünschenswert, daß eine Darstellungsweise, die sich praktisch bewährt hat, allgemein angenommen werde, so daß nicht jeder wieder die fremde Sprache in seine eigene übersetzen muß. Auch wird ein neues Verfahren nur dann Aussicht haben, ein bereits eingebürgertes zu verdrängen, wenn es wesentliche Vorteile bietet²⁾. Für die Darstellung von Verhältnissen in Zahlen ist nun Neues nicht vorgeschlagen worden, und nur darüber gehen die Meinungen auseinander, welche der lange bekannten Methoden

¹⁾ J. Würschmidt, ZS. f. Phys. **3**, 89—97, 1920; Ad. Schmidt, ebenda, S. 250—254; J. Wallot, ebenda **4**, 157—160, 1921; Ad. Schmidt, ebenda, S. 474—476; J. Würschmidt, ebenda **5**, 111—120, 198—200, 1921.

²⁾ Darum glaube ich auch nicht, daß die von Würschmidt vorgeschlagenen Tonbezeichnungen viel Beifall finden werden. Die Experimentaluntersuchungen von Delezenne (1827) an bis zu Stumpf und Meyer (ZS. f. Psychol. **18**, 321—404, 1898) haben erwiesen, daß die Intervalle, die uns wirklich rein erscheinen, keineswegs mit den einfachen Schwingungsverhältnissen zusammenfallen; und man darf wohl mit Max Planck (Vierteljahrsschr. f. Musikw. **9**, 440, 1898) überzeugt sein, daß nur ein „Genius... der in der Sprache der natürlichen Stimmung mehr zu sagen weiß als in irgend einer anderen“, der reinen Stimmung zu größerer Bedeutung verhelfen könnte. Dieser Genius ist noch immer nicht erschienen, die Entwicklung unserer Musik drängt offenbar in ganz andere Richtungen. Trotz alledem gibt es noch immer Theoretiker, die sich für die „natürliche“ Stimmung begeistern. Aber gerade diese Theoretiker wollen einem Zeichen ansehen, ob der Ton durch Quintenschritte allein oder auch durch steigende oder fallende Terzen erreicht wird. Darum bezeichnen sie die Unterquinte von f mit b (und nicht mit \underline{b}) und die zweite Unterterz von f mit $\overline{f\sharp s}$ (nicht mit \overline{b}) (nicht mit b).

vorzuziehen sei. Es mag nun die eine diesen, die andere jenen Bedürfnissen besser entsprechen — sind die Unterschiede nicht groß, so scheint mir der Vorteil eines einheitlichen Systems für den wissenschaftlichen Betrieb bedeutend genug, um ihm Sonderwünsche zu opfern.

Die beiden Haupterfordernisse sind: Anschaulichkeit und bequeme Rechnung. Auf sie müssen die verschiedenen Darstellungsarten vor allem geprüft werden. Um das zu tun, stelle ich einige musiktheoretisch wichtige Intervalle zusammen¹⁾.

Intervallnamen	Verhältnis	Dezimalbruch	$10^5 \log^{10}$	Millioktaven	Cents
Schisma	32768:32805	1,0012	49	2	2
Syntonisches Komma . .	80:81	1,0125	539	18	22
Pythagoreisches Komma .	524288:531441	1,0136	588	20	24
Reine große Terz	4:5	1,25	9 691	322	386
Temperierte große Terz .	$1:\sqrt[3]{2}$	1,2599	10 034	333	400
Temperierte Quinte . . .	$1:\sqrt[7]{2}$	1,4984	17 560	583	700
Reine Quinte	2:3	1,5	17 609	585	702
Oktave	1:2	2,0	30 103	1000	1200

Das Verhältnis ist, außer bei den einfachen Zahlen, unanschaulich schon deshalb, weil für ein Ding (Intervall) zwei Zahlen gesetzt werden oder eigentlich eine erst auszuführende Operation. Das Ergebnis der Operation, der Dezimalbruch, ist nicht anschaulicher: selbst die einfachen Verhältnisse müssen gedanklich erst wiederhergestellt werden. Die Rechnung — Multiplikation und Division — ist für beide Brucharten unbequem. Daß Logarithmen besser sind, hat seit ihrer Einführung durch Euler niemand bezweifelt. Aber die Zahlen bleiben bei Logarithmen mit der Grundzahl 10 unanschaulich, auch wenn man Kennziffer und Dezimalpunkt wegläßt. Die Reihe der Intervallzahlen soll ein Maßstab sein, und der wird nur anschaulich, wenn die Maßeinheit eine ausgezeichnete Zahl ist. Wählt man als größte Einheit die Oktave, so ist schon einiges gewonnen. Es liegt nahe, den Maßstab dezimal zu teilen, und eine für musiktheoretische Zwecke hinreichende Genauigkeit wurde erzielt, indem man die Oktave in 1000 (geometrisch) gleiche Teile zerlegte. Nun kann man wenigstens einigen Zahlen ansehen, was sie bedeuten: 500 ist der Tritonus, 333 die große Terz unseres 12stufigen temperierten Systems; die javanische Salendroleiter, die die Oktave in fünf gleiche Stufen teilt, wird durch die geraden Hunderter dargestellt. Aber das für jede Leitertheorie

¹⁾ Eine ausführliche und sehr übersichtliche Zusammenstellung findet man in H. Riemanns bekanntem Musiklexikon, s. v. Tonbestimmung.

wichtigste Intervall, die Quinte, hat 583 *MO*. Unsere Leiter aus 12 gleichen Stufen ist dagegen nicht nur jedem Musikfreund, sondern jedem Gebildeten überhaupt geläufig; das Tastenbild unserer Klaviatur führt sie auch dem Tauben vor Augen. Dies brachte A. J. Ellis¹⁾ auf den genialen Einfall, den temperierten Halbton als Maßeinheit anzunehmen und in 100 gleiche Intervalle, „Cents“, zu unterteilen. Man kann nun jeder Zahl die Größe des Intervalls, das sie darstellt, unmittelbar ansehen: die reine Quinte 702 *C*²⁾ ist um ein Schisma 2 *C* größer als die temperierte 700 *C*; die reine große Terz 386 *C* um etwa $\frac{1}{7}$ Halbton (14 *C*) kleiner als die temperierte 400 *C*; das Intervall 7:8, 231 *C*, übersteigt den Ganzton um $\frac{1}{3}$ Halbton usw.

Rechnerisch sind gewöhnliche Logarithmen, Millioktaven und Cents annähernd gleich bequem³⁾, für musiktheoretische Zwecke auch ohne Dezimalen — die Logarithmen vierstellig — hinreichend genau. (Ein Vorteil der Cents vor den Millioktaven ist hier, daß das Schisma unbedenklich ~ 2 *C* gesetzt werden darf — statt 1,953 —, nicht aber ~ 2 *MO* — statt 1,58.) Doch ist das Umrechnen der Logarithmen, selbst wenn man Hilfstafeln benutzt, wie Ellis⁴⁾ sie angibt, immer zeitraubend und langweilig. Die von Ellis⁵⁾ und T. B. W. Spencer⁶⁾

¹⁾ Vgl. Appendix XX der zweiten Auflage der Übersetzung von Helmholtz' Lehre von den Tonempfindungen („Sensations of Tone“), S. 430—556, 1885; ferner Proc. Roy. Soc. **37**, 368, 1884, und Journ. Soc. of Arts **33**, 485—528, 1102—1111, 1885. Eine Übersetzung der letztgenannten Abhandlung erscheint demnächst in den „Sammelbänden für vergleichende Musikwissenschaft“ (München, Drei-Masken-Verlag).

²⁾ Da Verwechselung mit Celsiusgraden oder Kapazität nicht zu befürchten ist, darf man wohl unbedenklich *C* für Cents schreiben.

³⁾ Hierfür ein Beispiel: Kommt die von Woolhouse (1835) vorgeschlagene 19stufige Temperatur der reinen Stimmung näher als unsere 12stufige?

	Mit $10^5 \log^{10}$	Mit Cents
Stufengröße	30 103 : 19 = 1584,37	1200 : 19 = 63,16
Stufenzahl der Quinte	17 609 : 1584,4 = 11	702 : 63,2 = 11
	1 765	70
	181	7
Quinte, rein	17 609	702
„ 12stufig temperiert . . .	17 560, Differenz — 49	700, Differenz — 2
„ 19 „ „	17 428, „ — 181	695, „ — 7
Stufenzahl der großen Terz . .	9691 : 1584,4 = 6	386 : 63,2 = 6
	185	7
Große Terz, 12stufig temperiert .	10 034, Differenz + 343	400, Differenz + 14
„ „ rein	9691	386
„ „ 19stufig temperiert . .	9 506, Differenz — 185	379, Differenz — 7
		usw.

⁴⁾ Sensations of Tone², S. 450 f.

⁵⁾ Ebenda, S. 447.

⁶⁾ A. H. Fox Strangways, The Music of Hindustan, S. 116, 1914.

angegebenen Methoden, Verhältniszahlen direkt ohne Logarithmen in Cents umzurechnen, sind ebenfalls umständlich und nicht genau. Man kann sich aber dieses Geschäft durch einen sehr einfachen Kunstgriff wesentlich erleichtern. Rechnet man nämlich ein für allemal die Verhältnisse aller ganzen Zahlen von n bis $2n$ zu n in Cents um, so ergibt sich die C -Zahl für das Verhältnis irgend zweier zwischen n und $2n$ liegender Zahlen $p:q$ als die Differenz der C -Zahlen für $p:n$ und $q:n$, da $q/n:p/n = qp$. Für die Wahl von n wird maßgebend sein die Genauigkeit, die man bei den Rechnungen braucht, ferner die absolute Größe der Zahlen, mit denen man vorwiegend zu tun hat. Die beifolgende Tafel ist aus den Bedürfnissen des Akustikers entstanden, der Schwingungszahlen mit einem Tonmesser, etwa dem Appunnschen, meist in mittlerer Lage, z. B. zwischen 400 und 800 v. d., bestimmt, und der Intervallunterschiede von 5 C im unteren, 2 C im oberen Teil dieses Bereichs meist vernachlässigen darf. Zahlen, die aus dem berechneten Bereich hinausfallen, sind zuerst mit 2^n zu multiplizieren oder zu dividieren (Oktaventransposition); es empfahl sich darum, den Umfang der Tafel über mehr als eine Oktave auszudehnen: sie umfaßt, ohne unhandlich zu werden, eine kleine Dezime (1500 C). Von den Schwingungszahlen stehen die Zehner rechts und links, die Einer oben und unten am Rande, das Auffinden der C -Zahlen ist durch Gruppenstriche und Typenunterschiede erleichtert.

Die Verwendung der Tafel sei an ein paar Beispielen erläutert.

I. Verwandlung von Zahlenverhältnissen in Cents.

1. Gemessen seien die Schwingungszahlen 435 (a_1) und 652 v. d., gesucht die Centszahl (z) für ihr Verhältnis. Für 652 findet man in der Tafel 1126¹⁾, für 435 findet man 426; also $z = 1126 - 426 = 700 C (= \text{temperierte Quinte})$.

2. Gegeben 290,3:435; z gesucht. Man muß die kleinere Zahl durch Oktaventransposition in den Bereich der Tafel bringen: $2 \times 290,3 = 580,6$; man erhält dann statt des gesuchten Intervalls seine Ergänzung zur Oktave: $1200 - z = 926 - 426 = 500$, $z = 700 C$. (Den Wert für 580,6 findet man durch Interpolieren.) Oder sogleich: $z = (1200 + 426) - 926 = 700 C$.

3. Welche Centszahl entspricht der reinen Quinte 2:3? — $2:3 = 400:600$; $z = 983 - 281 = 702 C$.

II. Verwandlung von Cents in Zahlenverhältnisse.

4. Welches Zahlenverhältnis entspricht annähernd der temperierten Quinte 700 C ? $1500 - 700 = 800$; $700 C \sim 540:809$.

¹⁾ Die Centszahlen sind von hier an kursiv gedruckt.

<i>n</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	<i>n</i>
34	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	34
35	50	55	60	64	69	74	79	84	89	94	35
36	98	103	108	113	118	122	127	132	136	141	36
37	146	151	155	160	164	169	174	178	183	187	37
38	192	196	201	206	210	215	219	224	228	232	38
39	237	242	246	250	255	259	263	268	272	276	39
40	281	285	289	294	298	302	306	311	315	319	40
41	324	328	332	336	340	344	349	353	357	361	41
42	365	369	373	377	382	386	390	394	398	402	42
43	406	410	414	418	422	426	430	434	438	442	43
44	446	450	454	458	462	466	469	473	477	481	44
45	485	489	492	496	500	504	508	512	516	519	45
46	523	527	530	534	538	542	546	549	553	557	46
47	560	564	567	571	575	578	582	586	589	593	47
48	596	600	604	607	611	614	618	622	625	629	48
49	632	636	640	643	646	650	654	657	660	664	49
50	667	670	674	678	681	684	688	691	695	698	50
51	702	705	708	712	715	718	722	725	728	732	51
52	735	738	742	745	748	752	755	758	761	765	52
53	768	771	774	778	781	784	788	791	794	797	53
54	800	804	807	810	813	816	820	823	826	829	54
55	832	836	838	842	845	848	851	854	857	860	55
56	863	866	869	872	876	878	882	885	888	891	56
57	894	897	900	903	906	909	912	915	918	921	57
58	924	927	930	933	936	939	942	945	948	951	58
59	954	957	960	962	965	968	971	974	977	980	59
60	983	986	988	991	994	997	1000	1003	1006	1008	60
61	1011	1014	1017	1020	1023	1026	1028	1031	1034	1037	61
62	1040	1042	1045	1048	1051	1054	1056	1059	1062	1064	62
63	1067	1070	1072	1075	1078	1081	1084	1086	1089	1092	63
64	1094	1097	1100	1102	1105	1108	1110	1113	1116	1118	64
65	1121	1124	1126	1129	1132	1134	1137	1140	1142	1145	65
66	1148	1150	1153	1156	1158	1160	1163	1166	1168	1171	66
67	1174	1176	1179	1181	1184	1186	1189	1192	1194	1197	67
68	1200	1202	1204	1207	1210	1212	1214	1217	1220	1222	68
69	1224	1227	1230	1232	1235	1237	1240	1242	1245	1247	69
70	1250	1252	1254	1257	1260	1262	1264	1266	1269	1271	70
71	1274	1276	1279	1281	1284	1286	1288	1291	1293	1296	71
72	1298	1300	1303	1305	1308	1310	1312	1315	1317	1320	72
73	1322	1324	1327	1329	1332	1334	1336	1339	1341	1343	73
74	1346	1348	1350	1353	1355	1358	1360	1362	1364	1366	74
75	1369	1371	1373	1376	1378	1380	1382	1385	1387	1389	75
76	1392	1394	1396	1398	1401	1404	1406	1408	1410	1412	76
77	1415	1417	1419	1422	1424	1426	1428	1430	1433	1435	77
78	1437	1440	1442	1444	1446	1448	1450	1453	1455	1457	78
79	1459	1461	1463	1466	1468	1470	1472	1474	1476	1478	79
80	1481	1483	1485	1487	1490	1492	1494	1496	1498	1500	80
<i>n</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	<i>n</i>

5. Welcher Ton (n) ist die temperierte große Oberterz (400 C) von $c_1 = 256$ v. d.? $256 \times 2 = 512$; $708 + 400 = 1108$; $n = 645:2 = 322,5$ v. d.

6. Um wieviel Schwingungen unterscheidet sich die reine große Terz (386 C) von der temperierten am Anfang der eingestrichenen Oktave? — $400 - 386 = 14$ C ; 708 (Tafelwert für $c_2 = 512$ v. d.) $+ 14 = 722$; $(516 - 512):2 = 2$ v. d.

III. Transposition.

7. Das Intervall 443:541 ist von 613 v. d. aus herzustellen. (Sämtliche Zahlen der Aufgabe sind Primzahlen!) $804 - 458 = 346$ C (eine der in außereuropäischer Musik so häufigen „neutralen“, d. h. zwischen großer und kleiner liegenden Terzen); $1020 + 346 = 1366$; $443:541 = 613:749$.

8. Vom chinesischen Kammerton 732 v. d. abwärts ist eine Reihe von [um ein pythagoreisches Komma 22 C zu kleinen¹⁾] Quinten 678 C zu berechnen, unter Verlegung aller Töne in eine Oktave. Man geht abwechselnd um 678 C hinunter und um $1200 - 678 = 522$ C hinauf: $1327 - 678 = 649$, $649 + 522 = 1171$ usw.; man erhält: 732; 494,7; 669 v. d. usw.

9. Die siamesische Leiter von sieben gleichen Stufen ist von 378 v. d. an zu berechnen. $1200:7 = 171,43$ C ; $183 + 171,43 = 354,43$; $354,43 + 171,43 = 525,86$; ... 697,3; 868,7; 1040; 1211,6. Ergebnis: 378; 417,5; 461; 509; 562; 620; 685 v. d.

10. Eine Kurve ist im Verhältnis 509:571 zu vergrößern. Welchen Parameter p_2 erhält der Punkt $p_1 = 601$ im neuen Maßstab? $897 - 698 = 199$; $986 + 199 = 1185$. $p_2 = 674,5$.

Zusammenfassung.

Es ist für den Betrieb der Wissenschaften wünschenswert, daß eine Darstellungsart von Zahlenverhältnissen allgemein angenommen werde.

Es werden hierfür die von A. J. Ellis eingeführten Cents (1 $C = \sqrt[1200]{2}$) vorgeschlagen, weil dieses Maß allen anderen an Anschaulichkeit überlegen ist.

Das Rechnen mit einem logarithmischen Maß kann man sich durch eine Tafel wesentlich erleichtern, die alle weiteren Hilfsmittel entbehrlich macht.

¹⁾ Die Duodez, die man beim Überblasen eines gedackten Rohres erhält, ist etwa um diesen Betrag vertieft. Daß der Zirkel mit engen Quinten für den Ursprung der Instrumentalleitern von grundlegender Bedeutung ist, wird an anderer Stelle gezeigt werden.

Über den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Dissoziation angeregter Moleküle.

Von J. Franck und W. Grotrian.

(Eingegangen am 23. Juni 1921.)

Einem Molekül kann durch Lichtabsorption oder durch den Stoß eines Elektrons ein Energiebetrag zugeführt werden, der wesentlich größer ist als der Energiebetrag, der zur Dissoziation des betreffenden Moleküls verbraucht wird, ohne daß das Molekül zerfallen muß; vielmehr geht das Molekül dabei vom Normalzustande in einen angeregten Zustand über. Aus dem angeregten Zustande kann das Molekül unter Lichtemission wieder in den Normalzustand zurückkehren. Wir kennen eine ganze Reihe von Prozessen, die einen solchen Verlauf mit großer Bestimmtheit anzeigen. Für photochemische Prozesse haben zuerst Einstein¹⁾ und ausführlicher Stern und Volmer²⁾ auf diesen Zusammenhang hingewiesen. Für den Elektronenstoß findet sich eine ausführliche Zusammenstellung in einer noch im Druck befindlichen Zusammenfassung über Elektronenstoß (Phys. ZS.) von J. Franck. Es mag daher genügen, kurz einige Beispiele aufzuzählen. Für Wasserstoff liegt die thermisch bestimmte Dissoziationsarbeit zwischen 80 und 100 kcal, das entspricht der kinetischen Energie eines Elektrons, das 3,6 bis 4 Volt durchlaufen hat, und dem Energiequant $h \cdot \nu$ von Licht der Wellenlänge $342 \mu\mu$ bis $308 \mu\mu$. Dieser Energiebetrag wird vom H_2 -Molekül weder in der Form von Lichtstrahlung noch durch Elektronenstoß aufgenommen. Vielmehr ist der molekulare Wasserstoff durchsichtig bis weit ins Ultraviolette hinein. Die Bandenabsorption beginnt bei etwa 1300 bis 1200 Å-E., und entsprechend zeigt sich auch erst bei Stößen von Elektronen, die 10 bis 11 Volt durchlaufen haben, das Auftreten von lichtelektrisch nachweisbarer Lichtemission. Das sichtbare Viellinienspektrum wird sogar erst durch Elektronenstöße von etwa 18 Volt angeregt, so daß das H_2 -Molekül den fünf- bis sechsfachen Betrag der Dissoziationsarbeit aufnehmen kann, ohne, wie es die Reemission der Energie als Bandenstrahlung zeigt, zerfallen zu müssen. Ein weiteres Beispiel liefert die Bandenfluoreszenz des Joddampfes, die durch grünes und kurzwelligeres Licht angeregt wird, obgleich die hierbei quantenmäßig absorbierten Energie-

1) A. Einstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 318, 1916.

2) O. Stern und H. Volmer, ZS. f. wiss. Photogr. **19**, 275, 1920.

beträge wesentlich größer sind als die zur thermischen Dissoziation benötigten. Hierzu sollte beim Jod schon Bestrahlung mit ultrarotem Licht (etwa $\lambda = 887 \mu\mu$) genügen.

Das Bild ändert sich sofort, sobald man zu höheren Drucken übergeht, so daß das angeregte Molekül durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen während der Lebensdauer des angeregten Zustandes gestört werden kann. Dann tritt nämlich offenbar der Zerfall der Moleküle ein. So kommt es beim photochemischen Prozeß zur Zerfallsreaktion, beim H_2 -Molekül statt der Aussendung des Viellinienspektrums zur Aussendung des Serienspektrums unter gleichzeitiger Dissoziation in Atome und beim Joddampf zum Verschwinden der Bandenfluoreszenz, wobei die aufgenommene Energie offenbar ebenfalls zur Dissoziation verwandt, d. h. der Hauptmenge nach in potentielle Energie der Atome aufeinander verwandelt wird. Auf den entstehenden Zusammenhang zwischen Dissoziation und Ionisation, wie er bei H_2 und J_2 bewiesen worden ist, braucht hier nur hingewiesen zu werden. Betont werden muß aber, daß nach dieser Annahme der günstigstenfalls beim Zusammenstoß an das angeregte Molekül übertragene Energiebetrag keine Rolle spielt, wie auch schon aus dem äußerst geringen Betrage dieser Energie verglichen mit der im Molekül bereits enthaltenen hervorgeht (bei Zimmertemperatur etwa $1'_{100}$ Volt gegen 11 Volt oder mehr beim H_2), dagegen kann der umgekehrte Prozeß der Energieabgabe an die stoßenden Moleküle und Atome wohl eine Rolle spielen [siehe Lenz¹⁾]. Ohne speziellere theoretische Vorstellungen zugrunde zu legen, kann man sich das Verhalten durch die Annahme plausibel machen, daß bei der Energieaufnahme durch Lichtabsorption und Elektronenstoß die Energie primär dazu verwendet wird, den Quantenzustand eines Elektrons des Moleküls zu ändern, und daß Änderungen der Schwingungs- und Rotationsquanten der Atome des Moleküls erst sekundär erfolgen (für die ultrarote Absorption heteropolarer Verbindungen gilt diese Angabe naturgemäß nicht). Die Störungen bei Zusammenstößen dienen dann dazu, die im Molekül aufgespeicherte Energie vom Elektron fort auf die Kerne zu übertragen.

Diese Überlegungen ließen in uns die Frage entstehen, ob auch anders geartete Störungen als die bei Zusammenstößen stattfindenden den Zerfall von solchen Molekülen hervorrufen können, die mehr Energie aufgespeichert haben, als zur Dissoziation verbraucht wird. Eine Antwort darauf kann man aus der von Steubing²⁾ gefundenen und

¹⁾ W. Lenz, Phys. ZS. 21, 691, 1920.

²⁾ W. Steubing, Ann. d. Phys. (4) 58, 55, 1919.

von Wood¹⁾ wiederholten magnetischen Auslöschung der Jodfluoreszenz entnehmen, die bisher noch nicht gedeutet war. Steubing gibt an, daß die Jodfluoreszenz, die mit weißem Licht (oder auch dem Licht der grünen Hg-Linie) angeregt wurde, mit wachsendem Magnetfeld dauernd abnimmt, wobei sich die Hauptintensität des emittierten Fluoreszenzlichtes nach Rot verschiebt. Die Erscheinung verläuft völlig parallel derjenigen, die man bei wachsendem Druck eines dem Jod zugemischten Gases beobachtet. Bei einer Feldstärke von 30000 Gauß ist fast keine Fluoreszenz mehr vorhanden, obgleich die Absorption völlig dieselbe geblieben ist. Eine Auslöschung oder Schwächung der Fluoreszenz durch elektrische Felder ist Steubing nicht gelungen.

Wir schließen aus diesem Befunde, daß ein starkes magnetisches Feld eine Störung ergibt, die analog der Wirkung der Zusammenstöße eine Dissoziation des angeregten Moleküls bewirkt. Dieser Schluß ist jedoch nicht eindeutig, denn man könnte die beobachtete Erscheinung auch durch die Annahme deuten, daß durch das Magnetfeld die Lebensdauer des Anregungszustandes vergrößert und dadurch die Häufigkeit der Zusammenstöße im angeregten Zustande vermehrt wird. Wegen dieser Unsicherheit und wegen der Merkwürdigkeit der ganzen Schlußfolgerung schien es uns notwendig, sie durch eine weitere Untersuchung zu prüfen, die zugleich eine Entscheidung zwischen den beiden genannten Hypothesen ergeben sollte. Zu diesem Zweck ist besonders geeignet das von Franck und Grotrian²⁾ beschriebene metastabile Hg_2 -Molekül, das sich durch die Reaktion eines angeregten Hg-Atoms mit einem normalen Hg-Atom bildet. Wir konnten zeigen, daß hier ein endothermes Molekül vorliegt, das unter Einwirkung von Zusammenstößen über eine Reihe von Zwischenzuständen unter Lichtemission wieder zerfällt³⁾. Ohne Zusammenstöße ist die Lebensdauer des heteropolaren Hg_2 -Moleküls scheinbar unbegrenzt. Wir haben hier also einen Fall vor uns, der besonders geeignet ist, zu entscheiden, ob die Wirkung eines Magnetfeldes in einer Auslösung des Zerfalls solcher energiereichen Moleküle besteht, oder umgekehrt in einer Verlängerung der Lebensdauer des Anregungszustandes. Die Beantwortung der Fragestellung ergibt sich einfach durch die Untersuchung, ob die für den Zerfall des energie-

1) R. W. Wood und G. Ribaud, *Phil. Mag.* (6) **27**, 1016, 1914.

2) J. Franck und W. Grotrian, *ZS. f. Phys.* **4**, 89, 1921.

3) Einige Einzelheiten über die Art des Zerfalls des heteropolaren Hg_2 , die aus einer Diskussion des emittierten Spektrums sich ergeben, sind in der zitierten Arbeit nicht ausführlich genug behandelt, wir werden binnen kurzem bei anderer Gelegenheit darauf zurückkommen.

reichen Hg_2 typische Lichtemission auch ohne Zusammenstöße sich durch ein Magnetfeld hervorrufen läßt. Die hierzu benutzte Anordnung war im wesentlichen die alte Apparatur, nähere Einzelheiten sind daher loc. cit. einzusehen.

In einem gut ausgepumpten U-förmig gebogenen Quarzrohr, bei dem die Schenkel nach unten zeigen, wird Quecksilber aus einem Schenkel schnell in den zweiten gekühlten Schenkel hinüberdestilliert. Dicht oberhalb des Niveaus des siedenden Quecksilbers wird der Dampf mit Licht der Linie 2536 bestrahlt. Unter diesen Bedingungen wandert das grüne Zerfallsleuchten des unter Einwirkung von 2536 gebildeten Hg_2 nur so weit mit dem Hg-Strome, wie der Hg-Druck groß genug ist, um durch reichliche Zusammenstöße den Zerfall auszulösen. Nur durch Zusatz von anderen Gasen (auch Edelgasen) erreicht man das Auftreten des Zerfallsleuchtens durch die ganze Länge des Rohres (etwa 25 cm). Bei den vorliegenden Versuchen wurde meistens kein Zusatzgas gebraucht, so daß der obere Teil des U-Rohres ganz dunkel war. Bringt man jedoch diesen von der Anregungsstelle 10 bis 12 cm entfernten Teil in ein Magnetfeld von etwa 15000 Gauß, so tritt an dieser Stelle sofort wieder ein deutliches Leuchten auf. Bei gutem Vakuum sieht die Erscheinung folgendermaßen aus: An der Einfallsstelle des Lichtes tritt ein schwaches grünes Leuchten auf, der anschließende Teil des Rohres bleibt dunkel bis etwa 1 cm vor den Polen des großen Elektromagneten, wo das Streufeld merkliche Intensität hat, zwischen den Polen ist das Leuchten am stärksten, bleibt jedoch auch jenseits des Magnetfeldes, allmählich schwächer werdend, nachweisbar bis in den gekühlten Schenkel des U-Rohres hinein bestehen. Enthält das Verdampfungsrohr Wasserstoff von 0,4 mm Druck, so leuchtet der ganze Dampfstrahl von der Einfallsstelle des Lichtes an. An der Stelle starker magnetischer Einwirkung tritt eine wesentliche Verstärkung der Leuchterscheinung ein. Die Stelle, wo das Licht der Linie 2536 einfiel, war dabei so weit entfernt von dem Magnetfelde, daß eine sekundäre Beeinflussung der Anregung ausgeschlossen war. Eine genaue Ausmessung des Feldes unterblieb, da die Absicht bestand, die Versuche, die noch mit dem großen Magneten (größte Type von Hartmann & Braun) des Kaiser Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie in Dahlem ausgeführt wurden, in Göttingen wieder aufzunehmen. Es ergab sich jedoch, daß die hiesige Apparatur nur ausreichte, um eine eben bemerkbare magnetische Beeinflussung zu erzielen. Da ein Polabstand von etwa 2,5 cm verwandt werden mußte, ist natürlich nur mit ganz großen Magneten eine Feldstärke von der angegebenen Größe zu erzielen.

Als Resultat läßt sich daher angeben, daß ein Feld ähnlicher Stärke dazu gehört, um das metastabile Hg_2 zerfallen zu lassen, wie dasjenige, das nach Steubing und Wood notwendig ist, um die Jodfluoreszenz zum Erlöschen zu bringen. Das Resultat steht also vollkommen im Einklang mit der Vorhersage der oben angegebenen Hypothese. Auffällig ist, daß der durch Einwirkung des Magnetfeldes ausgelöste Zerfall in Richtung des Dampfstromes in Teile des Rohres übergreift, in denen kein Magnetfeld herrscht. Wir möchten annehmen, daß dies Verhalten mit dem stufenweise eintretenden Zerfall in Verbindung zu bringen ist.

Die prinzipielle Frage nach der Art der Auslösung des Zerfalls durch das Magnetfeld läßt sich natürlich vorläufig noch nicht beantworten, man kann jedoch verstehen, daß eine magnetische Änderung der Elektronenbahnen, wie sie der Zeemaneffekt zeigt, im vorliegenden Falle die Stabilität des Gesamtsystems erschüttert.

Göttingen, Juni 1921.

Versuch einer Theorie der physikalischen Erscheinungen bei hohen Temperaturen mit Anwendungen auf die Astrophysik.

Von **Megh Nad Saha** in Berlin.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 16. Juni 1921.)

I. Einleitung.

Bis zu heutiger Zeit war die Thermodynamik in ihrer Anwendung auf physikalische Prozesse wie Schmelzen und Verdampfung, und auf chemische Prozesse, wie Zersetzung von Verbindungen, beschränkt. Was geschieht nun, wenn man eine Gasmenge, die nur aus bloßen Atomen besteht, kontinuierlich erhitzt? Weder die heutige Thermodynamik sagt uns etwas über diese Frage, noch wird die Sache besser beleuchtet, wenn wir uns zur klassischen, kinetischen Gastheorie wenden, denn hier betrachten wir alle Atome als harte Kugeln, die zu weiterer Teilung unfähig sind.

Aber nach neueren wohlbekannten Untersuchungen kann man die Atome nicht immer als harte, unzerstörbare Kugeln ansehen. Es steht zweifellos fest, daß ein Atom, das im periodischen System die N -te Stelle einnimmt, aus einer Kernladung Ne , die von N Elektronen umgeben ist, besteht. Durch Beleuchtung mit ultravioletttem oder Röntgenlicht oder durch Bombardieren mit schnell bewegten Elektronen kann man einige der Valenzelektronen aus dem Atomsystem entfernen (Ionisation). Nun ist leicht zu sehen, daß man denselben Prozeß auch durch bloße Erhitzung erzielen kann. Bei zunehmender Temperatur stoßen die Atome öfter und mit immer größerer Heftigkeit aneinander, bis endlich die Elektronen, eines nach dem anderen, von einem oder beiden der zusammenstoßenden Atome weggeschleudert werden. So entsteht eine Anzahl freier Elektronen und positiv geladener Teilchen, die abhängig ist von der Leichtigkeit, mit welcher die Elektronen von ihren Mutteratomen getrennt werden können. Bei bestimmter Temperatur und Konzentration wird ein Gleichgewichtszustand zwischen den neutralen und den ionisierten Atomen, sowie den freien Elektronen eintreten. Wir können diesen Zustand mit der gewöhnlichen Van 't Hoff'schen Formel für das reversible chemische Gleichgewicht ausdrücken, z. B.:



Man kann das Gleichgewicht als Funktion von Temperatur und Druck berechnen, wenn man die wohlbekannte Nernstsche Methode¹⁾ benutzt, nach der das Gleichgewicht einer chemischen Gasreaktion von den physikalischen Eigenschaften der beteiligten Gase abhängt. Es seien S, S', s die Entropien eines Mols Ca-Dampf, Ca^+ -Dampf und Elektronendampf, ferner U die Energie der Ionisation, mit anderen Worten, die Größe, die in der folgenden Energieformel vorkommt:

$$\text{Ca} = \text{Ca}^+ + e - U. \quad (2)$$

Wenn ein Mol Ca^+ -Gas und ein Mol Elektronengas sich bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen zu einem Mol neutralen Ca-Gases verbinden, dann haben wir

$$S' + s - S = \frac{U}{T}. \quad (3)$$

Nach Sackur und Tetrode²⁾ ist der absolute Wert von S für ein einatomiges Gas

$$S = Nk \left[\frac{5}{2} \ln T - \ln p + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} e^{5/2}}{h^3} \right]. \quad (4)$$

Angenommen, daß diese Formel auch für Ca^+ -Gas und für Elektronengas gilt, so kann man zeigen, daß Formel (3) sich verwandelt in

$$\log \frac{x^2}{1-x^2} P = -\frac{U}{2,3 RT} + \frac{5}{2} \log T - 6,5. \quad (5)$$

Nach (4) ist die Nernstsche chemische Konstante

$$C = -1,602 + 3/2 \log M, \quad (6)$$

wo M = Molekulargewicht der Substanz.

Für die Elektronen ist $M = \frac{1}{1838}$; für Ca^+ -Gas hat M denselben Wert, wie für Ca ³⁾.

In neuerer Zeit hat Eggerton⁴⁾ diese Formel (6) durch Dampfdruckmessungen an Zn, Cd und Hg bestätigt. Für das Elektronengas hat M. v. Laue⁵⁾ gezeigt, daß der Wert der chemischen Konstanten, berechnet aus Formel (6), mit den experimentellen Resultaten Langmuirs über die Emission von Elektronen aus erhitztem Wolframdraht gut übereinstimmt.

¹⁾ W. Nernst, Der neue Wärmesatz, Kapitel XI.

²⁾ O. Sackur, Ann. d. Phys. (4) **40**, **47**, 1913; H. Tetrode, ebenda (4) **38**, 434, 1912.

³⁾ J. Eggert, Phys. ZS. **20**, 570, 1919 [Eggert war der erste, der die chemische Konstante des Elektrons aus Formel (6) berechnet hat].

⁴⁾ A. C. Eggerton, Phil. Mag. (6) **39**, 1, 1920; über die älteren empirischen Bestätigungen vgl. W. Nernst, Der neue Wärmesatz, S. 154.

⁵⁾ M. v. Laue, Jahrb. d. drahtl. Telegraphie u. Telephonie **16**, 199.

Wie ist nun U zu berechnen?

Man kann dieses leicht aus der von J. Franck und G. Hertz und anderen gefundenen Ionisationsspannung der Elemente berechnen mit Zuhilfenahme der Formel

$$U = \frac{eVN}{300J} \text{ Kalorien} \quad (7)$$

(V = Ionisationsspannung, N = die Avogadrosche Zahl, e = die Elektronenladung, J = das mechanische Wärmeäquivalent).

Die Formel (5) gestattet uns, die Ionisation der Elemente, deren Ionisationsspannung bekannt ist, bei irgendwelchen gegebenen Werten der Temperatur und des Druckes zu berechnen. Man kann nun fragen, ob die Formel (5) als streng gültig angesehen werden kann.

Bei näherer Betrachtung zeigt sich die Formel (5) als eine erste Annäherung. Der Einfluß der zunehmenden Temperatur müßte bei dieser Betrachtung so sein, als ob der Übergang von dem neutralen zu dem ionisierten Zustand schroff vor sich geht, ohne andere dazwischenkommende physikalische Prozesse. Aber wir werden nun zeigen, daß zwischen beiden Zuständen Temperaturstrahlung stattfindet.

Wir wissen, daß das schwingende Elektron infolge äußerer Anregung außer der gewöhnlichen Quantenbahn andere stabile Quanten-

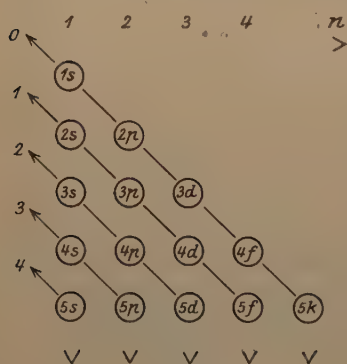


Fig. 1.

bahnen beschreiben kann. Nach A. Sommerfeld¹⁾ ist die Quantenbahn des unangeregten Elektrons durch die azimutale Quantenzahl l und die radiale Quantenzahl Null gekennzeichnet. Die anderen stabilen Quantenbahnen, die das Elektron im angeregten Zustande beschreiben kann, können durch die Quantennummern n und n' gekennzeichnet werden. Daraus ist nun leicht zu ersehen, daß auf dem Wege zur Ionisation die Atome diese Quanten-

zustände passieren müssen. Nach N. Bohr²⁾ können wir den ganzen Prozeß diagrammatisch so darstellen, wie Fig. 1 zeigt.

Die Aufgabe der zukünftigen Thermodynamik wird sein, die statistische Verteilung der Atome auf diese Quantenbahnen als Funktion

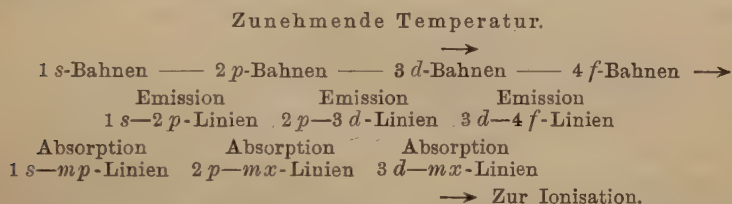
¹⁾ A. Sommerfeld, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 240, 1919.

²⁾ N. Bohr, ZS. f. Phys. **2**, 423, 1920.

der Temperatur und Konzentration streng zu berechnen. Hier begnügen wir uns mit der Erörterung der Erscheinungen, die durch den oben erwähnten Prozeß hervorgerufen werden.

II. Erregung und Ausstrahlung von Gasen.

Obiges führt uns zum klaren Verständnis der Erregung und Ausstrahlung von Gasen. Bei niederen Temperaturen befinden sich alle Elektronen der Atome in einer Gassäule nur auf der ersten Quantenbahn. Das Gas strahlt daher nicht und kann nur die Hauptlinien ($1s - mp$) absorbieren. Bei zunehmender Temperatur geht ein Teil der Elektronen zur zweiten Quantenbahn über. Nun strahlen die Atome die Hauptlinien ($1s - 2p$) aus und können auch die Nebelinien $2p - mx$ absorbieren. Der ganze Prozeß kann durch folgendes Schema dargestellt werden:



Daraus sehen wir, daß die Formel (3), die wir für die Berechnung der Entropie einer Gasmenge benutzt haben, nur annähernd gültig sein kann. Bei der Ableitung der Entropie einer Gasmenge aus der Quantentheorie ist stillschweigend angenommen, daß alle Atome im ersten Quantenzustand sind. Dies trifft jedoch nicht zu, und daher ist Formel (5) nur annähernd richtig. Aber solange es uns nicht gelungen ist, eine strenge Formel zu bekommen, dürfen wir nach Formel (5) verfahren.

Anwendungen. Sehen wir nun, welche Tatsachen durch die vorhergehende Theorie erklärt werden können.

a) Temperaturstrahlung von Gasen¹⁾.

Die experimentellen Tatsachen über diesen Gegenstand stehen vielfach in Widerstreit und sind für verschiedene Elemente weit auseinandergehend.

E. Pringsheim²⁾ und andere fanden, daß die permanenten Gase, z. B. H, O, N, He, A, selbst bei den höchsten Temperaturen, welche man im Laboratorium erreichen kann, nichtleuchtend bleiben.

¹⁾ M. N. Saha, Phil. Mag. (6) **41**, 267, 1921.

²⁾ E. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. 1903; R. Wood, Phys. ZS. **8**, 517, 1907.

King hat viel über die sogenannten „Furnace-Spectra“ gearbeitet. Ein Graphitrohr, das kleine Mengen von verschiedenen Elementen, wie Ca, Sr, ... enthielt, wurde im Vakuum mit starken Wechselströmen auf Temperaturen von 2000 bis 3000° abs. gebracht und das Spektrum der dadurch verdampften Elemente beobachtet. King¹⁾ fand, daß dadurch die Alkalien, die alkalischen Erden Vanadium und Thallium, Fe usw. zur Ausstrahlung ihrer Eigenlinien gebracht werden können, und meinte, daß das Leuchten ein bloßer Temperatureffekt sei. Hemsalech²⁾ stimmt darin mit ihm nicht überein und behauptet, daß dieses Leuchten durch die elektrische Anregung erfolgt.

Die gegenwärtige Theorie scheint diese vielumstrittene Frage: elektrische oder thermische Anregung, wie auch die Frage der Umkehrung von Spektrallinien aufzuklären. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz erwartet man, daß, wenn die Dampfsäule eines Elementes mit weißem Licht durchstrahlt wird, das herauskommende Licht ein Spektrum mit allen Emissionslinien umgekehrt zeigen muß. Aber man hat gefunden, daß nur die Hauptlinien $1s—mp$ umgekehrt sind; die Nebenlinien $2p—md$ hat man niemals durch diese Methode umkehren können.

Nach der gegenwärtigen Theorie kann man den Mißerfolg der Pringsheimschen Experimente dadurch erklären, daß er nur mit solchen Gasen gearbeitet hat, die eine sehr hohe Ionisations- und Resonanzspannung besitzen. Die Anregung, die er durch die Temperatur erzeugte, genügte nicht, um das schwingende Elektron von der ersten zur zweiten Quantenbahn zu bringen. Wie später gezeigt wird, geschieht dies beim H-Atom erst bei Sternen der *M*-Klasse (Temperatur etwa 4000° abs.) und beim He-Atom, wegen seiner größeren Ionisationsspannung, erst bei Sternen der *Ao*-Klasse, die eine Oberflächentemperatur von etwa 10000° abs. haben. Eng damit in Zusammenhang steht die Tatsache, daß das gewöhnliche H-Gas die Balmerlinien nicht absorbieren kann, und diese Eigenschaft erst bekommt, wenn die Gassäule von einer elektrischen Entladung erregt wird. Dieses ist eine bloße mechanische Methode, um H₂-Moleküle in Atome zu spalten und einige der Atome in die zweite Quantenbahn zu bringen. King dagegen hatte für seine Versuche nur solche Elemente gewählt, die eine niedrige Ionisationsspannung, etwa von 4 bis 9 Volt, haben; daher konnten sie bei der Temperatur, welche er benutzte, zum Leuchten gebracht werden. Der gewöhnliche Dampf

¹⁾ A. S. King, *Astrophys. Journ.* **28**, **34**, **35**, **37** und andere.

²⁾ G. A. Hemsalech, *Phil. Mag.* (6) **39**, 241, 1920.

von Alkalien und anderen Elementen kann die Nebenlinien nicht absorbieren, weil bei der Temperatur von 400 bis 600°C, die man benutzt hat¹⁾, alle Atome nur im (1s)-Zustand sind. Der (2p)-Zustand, der für die Absorption der Nebenlinien nötig ist, kann nur bei höheren Temperaturen erzeugt werden.

III. Ionisation durch thermische Anregung.

Wie kann man die Ionisation erkennen? — Es gibt zwei Methoden: 1. die elektrische, 2. die spektroskopische.

1. Die elektrische Methode — elektrische Leitfähigkeit erhitzter Gase. Es ist wohlbekannt, daß eine Gassäule, die weder ultraviolettem Licht noch Röntgenstrahlen ausgesetzt ist, keine elektrische Leitfähigkeit besitzt. Viele Forscher haben Untersuchungen gemacht, um zu prüfen, ob durch Erhitzen die Gassäule leitfähig wird. Der größte Teil dieser Untersuchungen wurde mit Quecksilberdampf gemacht und gab keine entscheidenden Resultate. Quecksilber hat eine hohe Ionisationsspannung, und daher ist nach Formel (5) die Ionisation nur 2×10^{-12} , bei einer Temperatur von 2000° und einem Drucke von 10^{-1} Atm. Die Leitfähigkeit muß daher verschwindend klein sein. Für diesen Zweck sind die Alkalien, besonders Cäsium, die geeignetsten Elemente, da sie eine geringe Ionisationsspannung besitzen. Aber es ist sehr schwer mit diesen zu arbeiten. Es gibt einen sehr alten Versuch von J. J. Thomson²⁾, der die Leitfähigkeit von Na-Dampf untersuchte, aber die Temperatur war zu gering, um ein entscheidendes Resultat zu ergeben. Nach einem neueren Versuch von Hemsalech³⁾ tritt eine merkliche Ionisation ein, wenn man die Alkalien zu folgender Temperatur erhitzt:

Li	Na	K	Rb	Cs
3000° abs.	2800° abs.	2600° abs.	2500° abs.	2200° abs.

2. Die spektroskopische Methode — Funkenspektren. Wir können die Ionisation auch spektroskopisch wahrnehmen, da die Spektren ionisierter Elemente ganz verschieden von den Spektren der neutralen Elemente sind. Die ersteren heißen „Funkenspektren“, die anderen heißen „Bogenspektren“, z. B. gehört $\lambda = 4227$, die sogenannte g-Linie, dem neutralen Ca an, die H-, K-Linien dem Ca^+ . Wenn wir in einer physikalischen Leuchtmasse — sei es eine Flamme, ein Lichtbogen

¹⁾ Zum Beispiel R. W. Wood, The Astrophys. Journ. **29**, 91, 1909; Phys. ZS. **14**, 191, 1913; P. V. Bevan, Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 320, 1912; vgl. auch J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **37**, 419, 1919.

²⁾ J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **9**, 584, 1905.

³⁾ S. A. Hemsalech, C. R. **170**, 44, 1920.

oder ein Stern — die *K*-Linie finden, können wir sagen, daß in der Leuchtmasse Calcium ionisiert ist. Die folgende Tabelle illustriert die allmählich zunehmende Ionisation von Calcium in verschiedenen Leuchtmassen.

Tabelle 1. Ionisation des Calciums in verschiedenen Leuchtmassen.

Leuchtmasse	Temperatur	Intensität		Intensitäts- verhältnis Ca/Ca ⁺
		Ca (<i>g</i>) $\lambda = 4227$	Ca ⁺ (<i>K</i>) $\lambda = 3934$	
Flamme { Kings	2000 ⁰	300	20	15
	2500 ⁰	500	30	16
	3000 ⁰	1000	60	16
Lichtbogen	4000 ⁰	400	500	8/10
Vakuumbogen	4000 ⁰	8	25	8/25
	(niederer Druck)			
Photosphäre	7500 ⁰	20	1000	1/50
Chromosphäre	6000 ⁰	8	75	1/9
	(niederer Druck)			
Sirius	10 000 ⁰	Ungefähr verschwunden	Hell	0
(A-Sterne)	11 000 ⁰			

In ähnlicher Weise können wir auch die Ionisation anderer Elemente, von welchen die Funkenlinien bekannt sind, wahrnehmen.

Die Theorie führt uns zu einem klaren Verständnis mehrerer Tatsachen in der Astrophysik, die früher ganz unklar waren. Betrachten wir diese Tatsachen eine nach der anderen.

IV. Ionisation in der Sonnenchromosphäre ¹⁾.

Lockyer und Jansen war es zuerst gelungen, das chromosphärische Spektrum allein, unter Ausschluß des Sonnenspektrums, zu photographieren und mit dem Fraunhoferschen Spektrum zu vergleichen. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz erwartet man, daß das chromosphärische oder sogenannte „Blitzspektrum“ die Umkehrung des Fraunhoferschen Spektrums sei. Mit anderen Worten: alle Linien, die im Fraunhoferschen Spektrum dunkel erscheinen, müssen im Blitzspektrum als helle Linien auf dunklem Grunde erscheinen. Wenn man während einer totalen Sonnenfinsternis das Spektrum der Chromosphäre ohne Spalt photographiert, erhält man ein Spektrum, in welchem die hellen Linien als Bogen — das Bild der Chromosphäre — erscheinen. Aus der Länge der Bogen kann man berechnen, wie hoch ein Element — dem diese Linie angehört — sich über der Sonnenscheibe befindet. Auf diese Weise kommt man zu einer Reihe überraschender Tatsachen, die durch folgendes Diagramm (Fig. 2) dargestellt werden können.

¹⁾ Näheres M. N. Saha, Phil. Mag. (6) 40, 472, 1920.

Aus diesem Diagramm ersehen wir, daß in der Sonnenchromosphäre Ca^+ am höchsten steht — und nicht H, das leichteste Element. Wenn man in der Chromosphäre höher steigt, verschwinden die Linien der neutralen Elemente, und nur die Linien der ionisierten Elemente, z. B. Ca^+ , Sr^+ , Ba^+ , Sc^+ , Ti^+ , ... bleiben übrig. Eine andere merkwürdige Tatsache ist, daß es in dem Fraunhoferschen Spektrum keine Spur von Heliumlinien, z. B. D_3 , gibt, die Lockyer, wie wohl bekannt, zum erstenmal in der Chromosphäre fand, weshalb er sie einem auf der Erde bisher unbekannten Elemente zuschrieb und dieses nach dem griechischen Namen der Sonne Helium benannte.



Fig. 2.

Denselben Phänomenen begegnet man, wenn man die Spektren der Sterne betrachtet. In Spektren sehr heißer, z. B. der A-Sterne, werden die Bogenlinien immer schwächer, während dagegen die Funkenlinien an Helligkeit immer mehr zunehmen. Diese Tatsachen wurden zuerst von Lockyer entdeckt, aber die physikalische Ursache war ihm unbekannt. Er meinte, daß die Atome, die die Funkenlinien hervorrufen, eine frühere Form der gewöhnlichen Atome seien, und daher nur in jungen Sternen zu finden seien. Dieses führte ihn zu einer Theorie des Protoelements; z. B. ist nach Lockyer

g	— 4227	die Eigenlinie des Calciums,
K	— 3934	" " " Protocalciums,
D_3	— 5876	" " " Heliums,
	4686	" " " Protoheliums.

Nach unserer Auffassung sind die Protoelemente nichts anderes als die ionisierten Elemente.

Wie kann man diese Tatsachen erklären? Nehmen wir zunächst die Ionisation. Da man die Funkenlinien im Laboratorium nur unter sehr starker Anregung erzielen konnte, meinte Lockyer, daß die Chromosphäre der Sitz viel stärkerer Anregung sei, als die Photosphäre. Aber wie kommt diese starke Anregung in der Chromosphäre zustande? — Lockyer meinte, daß die Chromosphäre eine höhere Temperatur als die Photosphäre hat, daß die Sonne in der Mitte kalt ist und immer heißer wird, je mehr man von innen nach außen kommt. Diese Theorie ist durchaus unsinnig. Doch ist es bisher niemand gelungen, eine befriedigende Erklärung dieser Tatsache zu geben.

Ein Blick auf Formel (5) zeigt, daß außer der Temperatur der Druck, die Konzentration, sehr bedeutsam für die Ionisation ist. Eine Verringerung der Konzentration wirkt in gleicher Weise, wie eine Erhöhung der Temperatur. Dieses ist bestätigt durch die experimentellen Versuche Fowlers, dem es gelungen ist, die Mg^+ -Linie 4481 in einem Vakuumbogen zu bekommen. In dem offenen Bogen war keine Spur dieser Linie zu finden.

Nach unserer Theorie erklärt man die zunehmende Ionisation in den höheren Lagen der Sonnenatmosphäre und das Verschwinden der neutralen Linien durch Verringerung der Konzentration, was man leicht aus der folgenden Tabelle ersehen kann.

Tabelle 2. Ionisation des Calciums (Prozent).

U , Energie der Ionisation $\doteq 6,12$ Volt $= 1,40 \times 10^5$ g-cal.

Druck in Atmosphären; Temperatur in absolutem Maß.

Temperatur	Druck					
	10	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
3 000	—	—	—	—	$3 \cdot 10^{-1}$	1
4 000	—	—	—	3	9	26
5 000	—	2	6	20	55	90
6 000	2	8	26	64	93	99
7 000	7	23	68	91	99	—
8 000	16	46	84	97	—	—
9 000	29	70	95	99	—	—
10 000	46	85	99	—	—	—
11 000	63	93	—	Vollständige Ionisation		
12 000	76	97	—	—	—	—
13 000	84	99	—	—	—	—
14 000	90	—	—	—	—	—

In ähnlicher Weise kann man auch das Fehlen der Heliumlinien im Fraunhoferschen Spektrum erklären. Man kann Helium nur durch die $2p$ — md - oder $2s$ — mp -Linien wahrnehmen; dieses erfordert,

daß das schwingende Elektron in die zweite Quantenbahn gebracht wird. Wegen der großen Resonanzspannung des Heliums reicht die Anregung an der Sonnenoberfläche für diesen Zweck nicht aus, aber die Verringerung der Konzentration in der Sonnenatmosphäre ermöglicht es.

V. Vorkommen der Elemente im Sonnenspektrum¹⁾.

Das Fraunhofersche Spektrum. — Es gibt noch viele Schwierigkeiten in dem Fraunhoferschen Spektrum, die man bisher nicht zu erklären vermochte. Wenn man annimmt, daß die Sonne aus denselben Elementen zusammengesetzt ist, wie die Erde, wie kommt es dann, daß im Sonnenspektrum nicht die Linien aller bekannten Elemente, sondern statt 92 nur 36 Elemente zu finden sind? Zum Beispiel findet man im Sonnenspektrum keine Linien von Rb, Cs, N, Ne, A usw. und nur sehr schwache, etwas zweifelhafte Linien von K, Cu, O usw. Im Gegensatz dazu sind die Linien von Ca^+ , Sr^+ , Ba^+ , Fe^+ , ... außerordentlich stark. Wie erklärt man diese Tatsachen? Man könnte sagen, daß die Sonne nur aus Ca, Na, Sr, Ba, ... besteht, und es dort kein Rb, Cs, K, Cu, ... oder nur in Spuren gibt. Aber diese Annahme ist sehr unbefriedigend und kann nur als Notbehelf betrachtet werden.

Ich bin der Meinung, daß das verschieden starke Auftreten verschiedener Elemente in dem Fraunhoferschen Spektrum hauptsächlich durch das Verhalten dieser Elemente in bezug auf die an der Sonnenoberfläche bestehende Anregung zurückzuführen ist. Die Anregung an der Sonnenoberfläche entspricht einer Temperatur von 7000 bis 7500° abs. und einem Druck von 1 bis 10^{-1} Atm. Wie verhalten sich nun die Elemente unter diesen Umständen? Betrachten wir z. B. die Alkalien, zunächst Rb und Cs. In der Sonne sind diese vollständig ionisiert. Die Linien von Rb^+ und Cs^+ liegen meistens im Ultraviolett, und daher entziehen sie sich unserer Beobachtung, die wegen atmosphärischer Absorption auf das Gebiet jenseits von $\lambda = 3000$ beschränkt ist. Kalium ist zu 80 Proz. ionisiert und muß im Sonnenspektrum vorhanden sein, aber durch die Tatsache, daß die Hauptlinien $1s - 2p$ im Ultrarot liegen, ist die Beobachtung erschwert. Das Vorhandensein des Kaliums konnte durch die schwachen Linien ($1s - 3p_i$) wahrgenommen werden, aber die Identifikation war etwas zweifelhaft. Neuerdings jedoch haben Meggers und Dutt²⁾ durch

¹⁾ Näheres M. N. Saha, Phil. Mag. (6) **41**, 809, 1921.

²⁾ W. F. Meggers, Bull. Proc. Roy. Soc. London, April 1921.

Untersuchungen des ultraroten Teils des Sonnenspektrums diese Linien gefunden. Die Na-Linien D_1 , D_2 sind in dem Fraunhoferschen Spektrum sehr stark, aber sie fehlen in den höheren Schichten der Chromosphäre, weil hier, wegen Verringerung des Drucks, Na vollständig ionisiert ist. In dem Fleckenspektrum findet man diese Linien bedeutend, etwa dreifach verstärkt, weil über den Flecken die Temperatur erniedrigt ist und der Grad der Ionisation abnimmt.

Als wichtige Folgerung aus dieser Theorie ergibt sich, daß die Sonne von einer Atmosphäre freier Elektronen umgeben ist, da in den höheren Schichten die Konzentration der positiven Teilchen gegenüber den Elektronen wegen des größeren Gewichts des positiven Teilchens allmählich abnimmt, und die der Elektronen überwiegend wird. Wie weit sich diese Atmosphäre freier Elektronen erstreckt, und ob sie in der Lage ist, durch ihre Veränderung die terrestrischen Phänomene, wie die erdmagnetischen Schwankungen und das Nordlicht — die mit der Sonnentätigkeit eng zusammenhängen —, zu beeinflussen, muß späterer Forschung überlassen bleiben.

VI. Theorie der Spektralklassen der Sterne¹⁾.

Die Theorie geht noch weiter und führt uns zum erstenmal zu einem klaren Verständnis der regelmäßigen Abstufung in den Spektren der Sterne. Frühere Astrophysiker teilten die Sterne nach ihrer Farbe in vier Klassen — weiß, gelb, rot, tiefrot — ein. Später hat man gefunden, daß die Verschiedenheiten in den Spektren der Sterne ein besseres Kriterium für die Gruppierung sind. Nach Pickering und seinen Mitarbeitern, die 35 Jahre in der Sternwarte des Harvard College sorgfältig die Spektren von ungefähr 200 000 Sternen beobachtet haben, können die Sterne in sechs Hauptklassen gruppiert werden. Es ist sehr bemerkenswert, daß 99 Proz. der beobachteten Spektren sich in so wenige, nämlich in sechs Gruppen, einordnen lassen, aber noch bemerkenswerter ist die Tatsache, daß diese sechs Gruppen eine kontinuierliche Reihe bilden. Zwischen den typischen Spektren A und B kann man einen sehr regelmäßigen Übergang feststellen, und um ein Spektrum präzise zu bezeichnen, teilt man den Zwischenraum von zwei aufeinanderfolgenden Klassen in zehn Teile ein, z. B. $B 8 A$ bedeutet, daß das Spektrum acht Punkte von B nach A entfernt liegt. Die Reihe ist nicht nur kontinuierlich, sondern auch linear. Es können auch zwischen den Spektren zweier Sterne, die mit derselben Spektralunterklasse bezeichnet werden, Verschieden-

¹⁾ Näheres M. N. Saha, Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 135, 1921.

heiten, aber nur in kleinen Einzelheiten bestehen. Die übrigen 1 Proz. teilt man etwas provisorisch in vier Klassen — *O*, *P*, *N*, *R* — ein. Die Klasse *O* enthält die sogenannten Wolf-Rayetschen Sterne und muß der Klasse *B* vorgehen. *P* bedeutet Spektren von Nebeln, die nur aus hellen Linien bestehen und vielleicht der Klasse *O* vorgehen. Die Spektren der *R*- und *N*-Klasse sind sehr kompliziert und kommen vielleicht nach der *M*-Klasse.

Die Verschiedenheiten in den Spektren der Sterne, auf welche die Harvardsche Klassifikation gegründet ist, kann man leicht aus Tabelle 3 ersehen.

Tabelle 3. Intensität der Sternlinien¹⁾.

Element. . .	Helium		Parhe	He ⁺	He ⁺	He ⁺	H	Ca	Ca ⁺	Mg ⁺
Linie . . .	4471	4713	4388	4686	4542	4860	4860	4227 (<i>g</i>)	3934 (<i>k</i>)	4481
Serien- bezeichnung	2 <i>p</i> -4 <i>d</i>	2 <i>p</i> -4 <i>s</i>	2 <i>p</i> -5 <i>d</i>	3 <i>d</i> -4 <i>f</i>	4 <i>f</i> -9 <i>k</i>	4 <i>f</i> -8 <i>k</i>	2 <i>p</i> -4 <i>d</i>	1 <i>S</i> -2 <i>P</i>	1 <i>s</i> -2 <i>p</i>	3 <i>d</i> -4 <i>f</i>
Sternklasse										
<i>Pe</i> . . .	—	—	—	⊕	⊕	—	—	—	—	—
<i>Pf</i> . . .	—	—	—	⊕	⊕	⊕	—	—	—	—
<i>Oa</i> . . .	0	—	—	⊕	⊕	⊕	—	—	—	—
<i>Ob</i> . . .	0	—	—	100	12	10	0	—	—	—
<i>Oc</i> . . .	1	—	—	40	3	3	0	—	—	schwach
<i>Od</i> . . .	1	—	—	20	10	20	10	—	2	schwach
<i>Oe</i> . . .	15	2	3	8	5	25	10	—	2	1
<i>Oe5</i> . .	15	4	5	5	4	25	20	—	5	1
<i>Bo</i> . . .	15	5	6	2	2	25	25	—	3	2
<i>B2</i> . . .	22	6	10	1	0	35	35	—	4	3
<i>B3</i> . . .	22	6	10	0	0	40	40	—	4	4
<i>B5</i> . . .	10	3	7	—	—	—	60	—	8	7
<i>B8</i> . . .	5	1	3	—	—	—	80	schwach	⊕	7 (?)
<i>B9</i> . . .	4	0	1	—	—	—	90	schwach	⊕	7
<i>A0</i> . . .	0	—	0	—	—	—	100	2	10	10
<i>A2</i> . . .	—	—	—	—	—	—	100	4	40	10
<i>A3</i> . . .	—	—	—	—	—	—	90	⊕	70	⊕
<i>A5</i> . . .	—	—	—	—	—	—	70	⊕	80	⊕
<i>F0</i> . . .	—	—	—	—	—	—	50	⊕	120	⊕
<i>F5</i> . . .	—	—	—	—	—	—	40	15	150 (?)	schwach
<i>Go</i> . . .	—	—	—	—	—	—	20	20	200	schwach
<i>G5</i> . . .	—	—	—	—	—	—	15	⊕	200 (?)	0
<i>K0</i> . . .	—	—	—	—	—	—	10	60	150 (?)	0
<i>K5</i> . . .	—	—	—	—	—	—	5	⊕	⊕	—
<i>Ma</i> . . .	—	—	—	—	—	—	2	⊕	⊕	—
<i>Mb</i> . . .	—	—	—	—	—	—	—	100	schwach	—
<i>Mc</i> . . .	—	—	—	—	—	—	0	stark	schwach	—
<i>Md</i> . . .	—	—	—	—	—	—	—	stark	0	—

Aus Tabelle 3 ersieht man, daß die *g*-Linie in ihrer maximalen Intensität erscheint, wenn der Stern zuerst zu leuchten anfängt

¹⁾ Das Zeichen ⊕ bedeutet, daß diese Linien beobachtet sind, aber keine Angaben über ihre Intensität vorliegen.

(*N*-Sterne). In diesen Klassen gibt es keine Spur der *K*-Linie (Ca^+). Diese erscheint zuerst bei den *M*-Sternen, ein Beweis, daß bei diesen Sternen Calcium ionisiert zu werden anfängt. Wenn wir höher in den Sternklassen hinaufgehen, nimmt die Ionisation zu (die *g*-Linie wird schwächer, die *K*-Linie wird stärker). Wenn wir den *B8*-Zustand erreichen, ist die *g*-Linie ganz verschwunden. Das ist ein Beweis, daß alles Calcium vollständig ionisiert ist. Die *K*-Linie hat ihre maximale Intensität bei den *G0*-Sternen. Dann fängt Ca^+ nochmals an, ionisiert zu werden. Bei den *Oc*-Sternen verschwindet die *K*-Linie. Dies zeigt, daß alles Ca^+ zu Ca^{++} ionisiert ist.

Nun können wir auf Grund unserer Theorie den ganzen Prozeß folgendermaßen beschreiben:

Bei <i>Mc</i> -Sternen	Ca fängt an ionisiert zu werden —	4000 ⁰ abs.
„ <i>G0</i> -Sternen	Maximale Stärke des Ca^+ —	7000 ⁰ „
„ <i>B8</i> -Sternen	Ca vollständig ionisiert —	13000 ⁰ „
„ <i>Oc</i> -Sternen	Ca^+ vollständig zur Ca^{++} ionisiert —	20000 ⁰ „

Bei den anderen Elementen ist die Sachlage etwas anders. Wir können sowohl Ca als auch Ca^+ durch ihre Resonanzlinien identifizieren, aber das ist nicht möglich für He und He^+ , H , Mg und Mg^+ . Wegen atmosphärischer Absorption sind unsere Beobachtungen auf die Grenzen zwischen $\lambda = 3600$ bis $\lambda = 5800 \text{ \AA.-E.}$ beschränkt. Aber Helium hat seine Resonanzlinie bei $\lambda = 585 \text{ \AA.-E.}$, Wasserstoff bei $\lambda = 1216 \text{ \AA.-E.}$, Mg bei $\lambda = 2852 \text{ \AA.-E.}$ Daher können diese Elemente nur durch die Nebenlinien — z. B. bei Helium durch die $2p-md$ -Linien 5878, 4471 usw., bei Wasserstoff durch die Balmerlinien ($2p-md$), bei Magnesium durch die $2p-ms$ -Linien 5172, 5183 usw. — identifiziert werden. Nach unserer Theorie kann das Gasatom bei niederen Temperaturen nur die Hauptlinien $1s-mp$ absorbieren. Um die Nebenlinien absorbieren zu können, muß das schwingende Elektron bei diesen Elementen in der zweiquantigen Bahn sein. Bei Wasserstoff geschieht dies zuerst bei den *Mb*-Sternen (4500⁰), aber bei Helium, wegen seiner großen Ionisationsspannung, erst bei Sternen der *A0*-Klasse (12000⁰). Wenn wir die durch die atmosphärische Absorption verursachten Schwierigkeiten überwinden und die Sternspektren bis zum äußersten Ultraviolett verfolgen können, dann ist es sicher, daß wir auch bei kälteren Sternen (*G*, *K*, *M*) die Resonanzlinien von Helium und Wasserstoff finden können.

Die ganze Sachlage kann durch folgendes Schema dargestellt werden.

Tabelle 4.

	Stern- klasse	Temperatur	Bemerkungen
Die <i>K</i> -Linie erscheint	<i>M c</i>	4 000 ⁰ abs.	Ca fängt an ionisiert zu werden.
Die <i>g</i> -Linie verschwindet . .	<i>B 8 A</i>	13 000	Ca vollständig ionisiert.
Mg ⁺ 4481 verschwindet . . .	<i>G o</i>	7 000	Mg ein wenig ionisiert.
Die <i>K</i> -Linie verschwindet . .	<i>O c</i>	20 000	Ca ⁺ vollständig zu Ca ⁺⁺ ionisiert.
Mg ⁺ 4481 verschwindet . . .	<i>O a</i>	23 000	Mg ⁺ vollständig zu Mg ⁺⁺ ionisiert.
He ⁺ 4686 erscheint	<i>B 2 A</i>	17 000	He beträchtlich ionisiert.
He 4471 verschwindet	<i>O a</i>	24 000 (10 ⁻¹ Atm)	He vollständig ionisiert.
Die Balmerlinien erscheinen .	<i>M b</i>	4 500	Die 2 <i>p</i> -Bahnen des Wasserstoffs erscheinen.
He 4471 erscheint	<i>B 2 A</i>	17 000	Die 2 <i>p</i> -Bahnen des Heliums erscheinen.
Sr ⁺ 4215 verschwindet	<i>B 8 A</i>	14 000 (10 ⁻¹ Atm)	Sr ⁺ vollständig zu Sr ⁺⁺ ionisiert.
Die Balmerlinien verschwinden	<i>O b</i>	22 000	H vollständig ionisiert.
He ⁺ 4686 verschwindet	<i>P e</i>	30 000 (10 ⁻⁵ Atm)	He ⁺ vollständig zu He ⁺⁺ ionisiert.

Tabelle 5 gibt einen einheitlichen Überblick über den ganzen Entwicklungsprozeß.

Tabelle 5.

Stern- klasse	Typischer Stern	Secchis Klassifikation	Temperatur*		Bemerkungen
			Wilsing und Scheiner	Saha	
<i>P b</i>	Gr. Orionnebel.	—	15 000 abs.	—	Gasförmiger Nebel mit hellen Linien
<i>P c</i>	I. C., 4997 . . .	—	30 000	—	
<i>O a</i>	B. D. + 35 ⁰ , 4013	Typ V einschl. Wolf-Rayet- Sterne	23 000	23 000-24 000	
<i>O b</i>	B. D. + 35 ⁰ , 4001		—	22 000	
<i>O d</i>	ζ Puppis		—	—	Die Sonne ist ein <i>G o</i> -Zwergstern
<i>O e</i>	29 Canis majoris		—	—	
<i>O e 5</i>	τ Canis majoris	Type I Helium und Wasserstoff- Sterne	20 000	18 000	
<i>B o</i>	ε Orionis . . .		—	—	
<i>B 5 A</i>	γ Tauri		14 000	14 000	
<i>A o</i>	α Canis majoris		11 000	12 000	
<i>A 5 F</i>	β Trianguli . .	Type II gelb-rote Sterne	9 000	—	
<i>F o</i>	α Carinae . . .		7 500	9 000	
<i>F 5 A</i>	α Canis minor .		6 000	—	
<i>G o</i>	α Aurigae . . .		5 000	7 000	
<i>G 5 K</i>	α Reticuli . . .	Type III rote Sterne	4 500	—	
<i>K o</i>	α Bootis		4 200	—	
<i>K 5 M</i>	α Tauri		3 200	—	
<i>M a</i>	α Orionis . . .		3 100	5 000	
<i>M d</i>	0 Ceti	Type IV	2 950	4 000	
<i>N</i>	—		—	—	
<i>R</i>	—		2 300	—	

Schluß. Aus dem Vorhergesagten können wir schließen, daß das Spektrum der Sterne hauptsächlich eine Funktion der Oberflächentemperatur ist, ein Schluß, der mit dem Russelschen¹⁾ übereinstimmt. Außer der Temperatur müssen wir auch die Konzentration in Betracht ziehen, und vielleicht wird es uns dadurch gelingen, die neuerdings von Adams und Kohlschütter²⁾ entdeckten Verschiedenheiten in den Spektren von Riesen- und Zwergsternen derselben Klassen zu erklären.

Mangels einer strengen Theorie dürfen wir nicht den Wert, den wir für die Oberflächentemperatur der Sterne gefunden haben, für unumstößlich richtig halten, aber es möge uns gestattet sein, folgendes in allgemeiner Weise zu behaupten.

„Die typischen Sternspektren von *N* bis *O* illustrieren lückenlos die physikalischen Erscheinungen, die aufeinanderfolgen, wenn man die Temperatur allmählich von 4000° bis auf 30 000 abs. steigert.“

Wir dürfen noch einige Bemerkungen, die aus dieser Arbeit hervorgehen, hinzufügen. Sowohl in einem Stern, als auch in der Sonne ist das Spektrum eine Funktion der darin bestehenden Anregung, die überwiegend durch die Temperatur bestimmt ist. Wir haben aber gesehen, daß je nach der inneren Struktur der Atome die Temperatur die Atome in verschiedenartiger Weise anregt, z. B. bei Sternen der *A*-Klasse genügt die Temperatur, um Calcium fast vollständig zu ionisieren, aber sie genügt nicht, um das schwingende Elektron des Heliums von der ersten auf die zweite Quantenbahn zu bringen. Die Ionisationsspannung spielt die Hauptrolle. Wir können auch leicht sehen, daß das Fehlen der Eigenlinie eines Elements im Spektrum eines Sternes kein sicherer Beweis dafür ist, daß dieses Element in dem Sterne nicht existiert. Die Anregung mag bei Elementen, welche eine große Ionisationsspannung haben, zu klein sein, um sie zur Ausstrahlung ihrer Eigenlinien zu bringen (dieses ist meistens der Fall bei sogenannten permanenten Gasen, z. B. He, H, N, Ne, O usw.), oder bei Elementen, welche eine geringe Ionisationsspannung haben, mag die Anregung groß genug sein, um sie vollständig zu ionisieren (z. B. Rb und Cs auf der Sonne). Hieraus erklärt sich, daß bei sehr heißen Sternen (*O*, *B*, *A*) meistens Linien von sogenannten permanenten Gasen zu finden sind, während sie bei kälteren Sternen schwächer werden, während die metallischen Linien allmählich heller und heller werden.

Noch eine wichtige Tatsache ist, daß wegen atmosphärischer Absorption unsere Beobachtungen bei Sternen auf die spektralen

¹⁾ H. N. Russel, *Nature* **93**, 227, 252, 281, 1914.

²⁾ W. Adams, *Comm. Mount Wilson Solar Obs.*

Grenzen von $\lambda = 3000$ bis $\lambda = 5800$ beschränkt sein müssen. Daraus folgt, daß die Elemente, deren Haupt- (oder Resonanz-) Linien in diesem Bereich liegen, eine günstige Lage für ihre Identifikation haben, da die geringste Menge des Elements genügt, um die Resonanzlinien zu zeigen, z. B. Ca und Ca^+ (Hauptlinien $g-4227$ und $K-3933$). Dagegen ist für diejenigen Elemente, die nur mit schwachen Nebenlinien $2s-m p$, $2p-md$ usw. in diesem Bereiche vertreten sind, die Lage sehr ungünstig, da man nicht nur größere Mengen des Elements braucht, sondern auch die Atome durch Erhitzen in einen metastabilen Zustand ($2p$) gebracht werden müssen, z. B. Mg und Mg^+ (für Mg haben wir die $2p_i-3s$ -Linie 5182, für Mg^+ die Linie $3d-4f$ 481). So ist auch die Sachlage bei den sogenannten permanenten Gasen, die daher in kälteren Sternen gar nicht zu finden oder nur durch sehr schwache Linien vertreten sind.

Daraus erhellt, daß es nicht gestattet ist, aus bloßen spektralen Tatsachen die Sterne als Wasserstoffsterne (A -Klasse) oder Heliumsterne (B -Klasse) oder Metallsterne (G -, K -Klasse) zu bezeichnen. Diese Art der Bezeichnung hätte den Sinn, daß die betreffenden Sterne hauptsächlich aus Wasserstoff oder Helium bestehen. Viele Astrophysiker gehen noch weiter und meinen, daß die Metalle gar nicht in der obigen Klasse von Sternen enthalten sind, die nur aus Urelementen, wie He, H und den phantastischen Elementen Nebulium, Coronium zusammengesetzt seien, und daß die Metalle, wie Fe, Ca, Mg, sich aus diesen Urelementen entwickelt hätten.

Auf Grund vorstehender Überlegungen ist der Gedanke, eine Theorie der Evolution der Elemente aufzustellen, ähnlich wie die Darwinsche Theorie der Evolution organischen Lebens, wohl als endgültig erledigt zu betrachten.

Zum Schluß ist es mir eine sehr angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. W. Westphal, der diese Arbeit genau durchgesehen und korrigiert hat, meinen herzlichsten Dank auszudrücken. Frau M. Klutke und Herrn F. Klement spreche ich auch meinen verbindlichsten Dank aus für ihre freundliche Hilfe bei der Übersetzung ins Deutsche.

Berlin, Juni 1921

Der Dipolrotationseffekt bei dielektrischen Flüssigkeiten.

Von **Peter Lertes** in Frankfurt a. M.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juni 1921.)

§ 1. Einleitung. Die Bornsche Theorie der Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen¹⁾ geht darauf aus, die Tatsache zu erklären, daß die Atomionen der Alkalimetalle und der Halogene von der sonst allgemein gültigen Regel²⁾ abweichen, nach der die Ionenbeweglichkeit mit abnehmendem Atomvolumen wächst. Diese Anomalie soll darauf beruhen, daß die Lösungsmittel Dipolflüssigkeiten (Debye³⁾) sind, die durch die Ladungen der Ionen in der Nähe stark polarisiert werden und dadurch dem Wandern der Ionen einen Widerstand entgegensetzen. Das Wesen dieses Widerstandes erkennt man am besten durch den folgenden von Born angegebenen Versuch: Wenn eine Dipolflüssigkeit in ein elektrostatisches Drehfeld hineingebracht wird, so werden die Dipole stets bestrebt sein, sich in die Richtung des Feldes zu stellen; aber infolge der inneren Reibung der Flüssigkeit werden sie gegen die Feldrichtung etwas zurückbleiben, wodurch ein Drehmoment entsteht, das die Flüssigkeit in Rotation versetzt. Ganz ähnliche Drehwirkungen müssen die wandernden Ionen auf die Dipole der umgebenden Flüssigkeit ausüben; sie geben dadurch Energie an diese ab und werden gebremst. Zweck der vorliegenden Arbeit war es nun, den angegebenen Rotationseffekt bei einer Reihe von Dipolflüssigkeiten direkt nachzuweisen und dadurch die Bornsche Theorie der Ionenbeweglichkeit auf eine sichere Grundlage zu stellen.

Aus den Bornschen Formeln⁴⁾ ergibt sich, daß eine Dipolflüssigkeitskugel in einem elektrostatischen Drehfeld ein Drehmoment erfahren muß von der Größe

$$L = E^2 \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot \omega \cdot \eta \cdot \left(\frac{M}{kT} \right)^2.$$

Hierin bedeutet E die Feldstärke, R den Radius der Kugel, ω die Kreisfrequenz des Drehfeldes, η die Reibungskonstante der Flüssigkeit, M das Dipolmoment, k die Boltzmannsche Konstante und T die

¹⁾ M. Born, ZS. f. Phys. 1, 22, 1920.

²⁾ A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) 19, 289, 1906; R. Lorenz, ZS. f. phys. Chem. 73, 252, 1910.

³⁾ P. Debye, Phys. ZS. 13, 97, 1912.

⁴⁾ M. Born, l. c. S. 232, Formel 34.

absolute Temperatur. Dieser Rotationseffekt kann nur bei ganz hochfrequenten Drehfeldern in meßbarer Größe in Erscheinung treten. Zudem zeigte es sich, daß der Effekt noch von einem ähnlichen Rotationseffekt überlagert wird, der im wesentlichen auf die Leitfähigkeit der Flüssigkeiten zurückzuführen ist, und der besonders bei den niederen Frequenzen sehr viel größer ist als jener. In einer früheren Arbeit¹⁾ ist dieser Nebeneffekt genauer untersucht worden. Es hat sich gezeigt, daß er entsprechend der Lampaschen²⁾ Theorie mit steigender Frequenz zuerst linear zunimmt, und nach Erreichen eines Maximums hyperbolisch abfällt. Die Lage des Maximums und die Größe des Effektes ergeben sich als eine Funktion der Dielektrizitätskonstanten und der Leitfähigkeit. Dieser Leitfähigkeitseffekt muß deshalb bei den hohen Frequenzen immer kleiner werden, während der Bornsche Dipoleffekt mit steigender Frequenz linear zunimmt. Die frühere Untersuchung war bis zu der Drehfeldfrequenz, die der Wellenlänge von etwa 100 m entspricht, ausgedehnt worden. Zu noch höheren Frequenzen überzugehen, erwies sich damals als unmöglich, da dann die Drehfeldanordnung versagte. Zudem waren die Spannungsmessungen immer schwieriger geworden. Es gelang nun, Drehfelder bis zu der Frequenz von etwa 4 m Wellenlänge herzustellen. Ferner konnte mittels einer eigens dafür gebauten Braunschen Röhre sowohl die Spannung leicht gemessen, als auch das Drehfeld jederzeit auf seine Kreisförmigkeit geprüft werden.

Die Versuchsanordnung.

§ 2. Das elektrostatische Drehfeld. Zwei um 90° in der Phase verschobene Wechselspannungen ergeben, zu zwei rechtwinklig zueinanderstehenden Plattenpaaren geführt, ein elektrostatisches Drehfeld. Die Herstellung der Phasenverschiebung wurde in der früheren Arbeit durch Abnahme der Spannungen an Ohmschen Widerständen und Kapazitäten erzielt. Je höher jedoch die Frequenz wurde, desto kleiner mußten die Kapazitäten genommen werden, um an ihnen noch den für das Drehfeld nötigen Spannungsabfall zu erzielen. Diesem Umstand ist es auch zuzuschreiben, daß das Drehfeld bei Wellenlängen unter 100 m versagte. Um auch für noch höhere Frequenzen phasenverschobene Wechselspannungen zu erhalten, wurde deshalb von der bekannten Tatsache Gebrauch gemacht, daß bei zwei magnetisch gekoppelten Schwingungskreisen, die sich in Resonanz miteinander

1) P. Lertes, ZS. f. Phys. 4, 3, 315, 1920.

2) A. Lampa, Wien. Ber. 115 [2a], 1659, 1909.

befinden, die Spannungen um 90° in der Phase gegeneinander verschoben sind.

§ 3. Die hochfrequenten Wechselspannungen und ihre Messung. Zur Erzeugung der hochfrequenten Wechselspannungen wurden wieder 75 Watt¹⁾-Senderöhrn benutzt, von denen vier parallel geschaltet waren, um die nötige Energie zu erzielen. Besonders schwierig war es, mit diesem großen Röhrentyp sehr kurze Wellen herzustellen. Die kürzeste Welle, die noch mit verhältnismäßig großer Energie erreicht wurde, betrug 4,2 m. Die Messungen wurden bei den drei festen Wellen 40,8, 10,8 und 4,2 m durchgeführt. Bei der Wellenlänge von 10,8 m wurde die Schaltung gemäß Fig. 1 angewandt.

In der Fig. 1 ist der Einfachheit halber nur eine Röhre gezeichnet. Als Anodenspannung diente ein gleichgerichteter Wechselstrom von

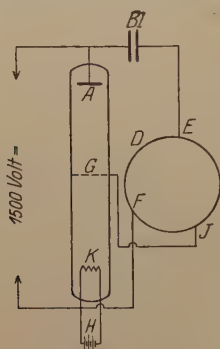


Fig. 1.

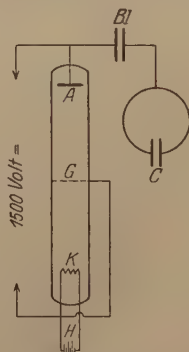


Fig. 2.

etwa 1500 Volt, H ist die Heizbatterie der Kathode, Bl ein Blockkondensator, 20 000 cm, D ein Drahtkreis von 35 cm Durchmesser und 2 mm Dicke. Der Drahtkreis ist in der aus der Fig. 1 ersichtlichen Art und Weise mit dem Röhrensystem verbunden. Fig. 2 zeigt die Schaltung bei der Wellenlänge von 4,2 m.

Hier ist das Gitter direkt mit der Kathode verbunden. An der Anode liegt ein Drahtkreis von 8 cm Durchmesser und 2 mm Dicke, der mit dem variablen Plattenkondensator C einen Schwingungskreis bildet. Durch Verschieben des Plattenkondensators konnte die Röhre zur maximalen Energieabgabe an den Kreis gebracht werden.

Zur Messung der Wechselspannungen diente eine Braunsche Röhre, die an Stelle der zwei Platten zur elektrostatischen Ablenkung

¹⁾ Für Überlassung der Senderöhrn ist das Institut Torpedoinspektion Kiel zu großem Dank verpflichtet.

des Kathodenstrahles deren vier enthielt. Fig. 3 zeigt die Gesamtschaltung. Es ist hier schematisch die Anordnung wiedergegeben, wie sie bei der Wellenlänge von 4,2 m benutzt wurde. $P_1 P_2 P_3 P_4$ sind die Drehfeldplatten, zwischen welche die Flüssigkeitskugel gebracht wurde. $Q_1 Q_2 Q_3 Q_4$ sind die Platten in der Braunschen Röhre, die dauernd mit den Drehfeldplatten verbunden waren. Die Platten der Braunschen Röhre waren ferner durch Spulen $L_1 L_2 L_3 L_4$ von hoher Selbstinduktion miteinander verbunden, die dazu dienten, die statischen Ladungen von den Platten zur Erde abzuführen. Infolge ihrer hohen Selbstinduktion beeinflussten sie die hochfrequenten Wechselspannungen nicht im mindesten. Zum Betrieb der Braunschen Röhre diente eine Wommelsdorfsche Kondensatormaschine. Der Kathodenstrahlenfleck auf dem Leuchtschirm war vollkommen ruhig, konstant und sehr lichtstark, was besonders noch dem Umstand zu

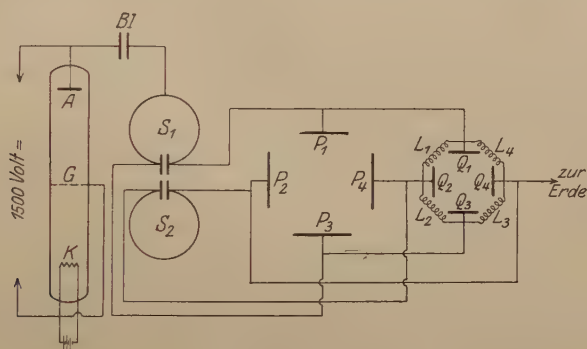


Fig. 3.

verdanken ist, daß der Anode und Kathode der Braunschen Röhre eine etwa 6000 cm-Kapazität (Leidener Flasche) parallel gelegt war. Die Röhre selbst mußte dauernd an der Pumpe gehalten werden, da die Metallteile immer etwas Gas abgaben. S_1 und S_2 sind die beiden Schwingungskreise, die auf Resonanz miteinander gekoppelt sind. Die Koppelung war im allgemeinen sehr lose. In der aus der Fig. 3 ersichtlichen Weise wurden die beiden Schwingungskreise mit den Drehfeldplatten verbunden. Wenn die beiden Schwingungskreise in Resonanz miteinander waren und die Spannung an je zwei gegenüberliegenden Platten dieselbe war, beschrieb der Kathodenstrahl beim Anlegen des Drehfeldes einen Kreis. Lag keine Resonanz vor, so erhielt man eine Ellipse oder eine andere Figur. Auch die Oberwellen konnten aus Verzerrungen des Kreises erkannt werden. Merkwürdigerweise trat bei den hochfrequenten Drehfeldern außer dem

Kreis noch ein Punkt in der Kreismitte auf, was bei Drehfeldern, die mit 50periodigem Wechselstrom hergestellt wurden, nicht zu beobachten war. Da dies ein Zeichen dafür war, daß die Schwingungen der Röhre zeitweise aussetzten, so wurde vermutet, daß dieses Aussetzen im Zusammenhang stehe mit der Gleichrichtung des hochgespannten Wechselstromes, der als Anodenspannung für die Röhren diene, und somit die Röhren alle 50stel Sekunde einen Moment aussetzten. Diese Vermutung wurde durch folgenden Versuch bestätigt. Die Braunsche Röhre wurde anstatt mit der Elektrisiermaschine mit einem Funkeninduktor betrieben. Der Funkeninduktor wurde mit 50periodigem Wechselstrom gespeist; sein Sekundärstrom ebenfalls durch einen Gleichrichter gleichgerichtet. Es zeigte sich nun, daß der Punkt zeitweise verschwand, während der Kreis dauernd bestehen blieb. Dies kann meiner Ansicht nach nur so gedeutet werden, daß in dem Augenblick, in welchem die Senderöhren aussetzten, auch die Braunsche Röhre, da sie ja mit gleichgerichtetem Wechselstrom derselben Periode betrieben wurde, aussetzte. Der Effekt trat um so häufiger auf, je schlechter die Gleichrichtung des Stromes für den Betrieb der Braunschen Röhre war. Für die Spannungsmessung erfolgte die Eichung der Braunschen Röhre bei 50periodigem Wechselstrom mit einem Multizellularinstrument von Hartmann und Braun. Aus dem Durchmesser des Kreises, den der Kathodenstrahl beschrieb und der mit einem Kathetometer bestimmt wurde, konnte so die Spannung ermittelt und dauernd kontrolliert werden. Die benutzten Spannungen betrugen 140 und 180 Volt. Die genaue Einregulierung auf die betreffende Spannung wurde durch Variierung des Heizstromes der Elektronenröhren erzielt.

§ 4. Die Drehfeldapparatur. Die Drehfeldplatten bestanden aus 1 mm dicken Zinkplatten von der Größe 7.12 cm^2 . Der Abstand zweier gegenüberliegender Platten betrug 8 cm. In der Mitte des Drehfeldes hing an einem 105 cm langen und 0,06 mm dicken Phosphorbronzedraht eine dünnwandige Glaskugel zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeiten. Der Inhalt der Glaskugel betrug 103 cm. Ein kleiner Spiegel war starr mit der Kugel verbunden, an dem Aufhängesystem angebracht, um die Messung der Drehwinkel mit Fernrohr und Skala zu ermöglichen. Die Empfindlichkeit der Anordnung lag bei einem Skalenabstand von 242 cm in der Größenordnung von 10^{-5} Dyn.cm pro 1 mm Skalausschlag. Die ganze Apparatur war erschütterungsfrei aufgestellt und durch Glas und Holzverkleidung vollkommen gegen Luftströmungen geschützt.

Die Versuche.

§ 5. Außer einer Anzahl von Flüssigkeiten, die nach den Berechnungen Debyes Dipole haben müssen, wurden noch Petroleum, Benzol und Glycerin untersucht. Von Benzol und Petroleum wurde vermutet, daß sie keine Dipole hätten, da ihre Dielektrizitätskonstante keine merkliche Temperaturabhängigkeit zeigt. Bei Glycerin war ein Dipolcharakter wahrscheinlich, da es einerseits ein dreiwertiger Alkohol ist und andererseits eine starke Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der Frequenz¹⁾ vorliegt. Glycerin wurde vor allem auch deswegen gewählt, weil es bei einer sehr geringen Leitfähigkeit einen großen Reibungskoeffizienten besitzt, und daher den Bornschen Effekt am besten zeigen mußte. Leider war Glycerin nicht ganz wasserfrei zu erhalten. Es hatte einen Wassergehalt von 2,2 Proz. Dementsprechend war die Reibungskonstante auch kleiner, als sie in Landolt-Börnstein für reines Glycerin angegeben ist. Sie wurde deswegen durch Vergleich mit Amylalkohol und Wasser neu bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die untersuchten Flüssigkeiten mit ihren Dielektrizitätskonstanten ϵ , den Reibungskoeffizienten η , den Leitfähigkeiten λ und den von Debye berechneten Dipolmomenten M angegeben.

Tabelle 1.

Flüssigkeiten	ϵ	λ in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 18^0	η in Dyn pro cm^2 bei 18^0	M
Methylalkohol	33	$1,64 \cdot 10^{-7}$	0,006 10	$3,4 \cdot 10^{-19}$
Äthylalkohol	$\left. \begin{matrix} 26 \\ 25 \end{matrix} \right\}$	$7,52 \cdot 10^{-7}$	0,012 43	$4,3 \cdot 10^{-19}$
Amylalkohol	$\left. \begin{matrix} 16 \\ 12,8 \end{matrix} \right\}$	$9,54 \cdot 10^{-7}$	0,055 58	$7,9 \cdot 10^{-19}$
Destilliertes Wasser .	81	$7,60 \cdot 10^{-6}$	0,010 78	$5,7 \cdot 10^{-19}$
Leitungswasser	81	$2,72 \cdot 10^{-4}$	0,010 78	$5,7 \cdot 10^{-19}$
Äthyläther	4,4	$7,92 \cdot 10^{-8}$	0,006 61	$11,8 \cdot 10^{-19}$
Aceton	21	$1,49 \cdot 10^{-5}$	0,019 56	$3,4 \cdot 10^{-19}$
Toluol	2,3	$8,54 \cdot 10^{-10}$	0,006 10	$5,1 \cdot 10^{-19}$
Nitrobenzol	36	$8,6 \cdot 10^{-8}$	0,020 95	$5,7 \cdot 10^{-19}$
Glycerin	$\left. \begin{matrix} 56 \\ 43 \end{matrix} \right\}$	$8,78 \cdot 10^{-8}$	0,94	—
Benzol	2,3	$1,9 \cdot 10^{-9}$	—	—
Petroleum	2,1	$2,3 \cdot 10^{-10}$	—	—

Die Leitfähigkeiten wurden in der Wheatstoneschen Brücke bestimmt. Die Dielektrizitätskonstanten und Reibungskoeffizienten

¹⁾ Messungen über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bei Glycerin liegen meines Wissens nicht vor. Solche Messungen sind im hiesigen Institut in Angriff genommen.

sind mit Ausnahme der Reibungskonstanten von Glycerin Landolt-Börnstein entnommen. Bei den Dielektrizitätskonstanten, bei denen zwei Werte angegeben sind, ist der zweite Wert bei der Wellenlänge von 4 m gemessen. Da die Flüssigkeiten entsprechend ihres verschiedenen spezifischen Gewichtes ein verschiedenes Trägheitsmoment besitzen, so wurde für jede Flüssigkeit nach bekannter Methode aus der Schwingungsdauer die entsprechende Empfindlichkeit des Drehsystems bestimmt. Ferner wurden bei jeder Frequenz eine Reihe von Versuchen mit zwei verschiedenen Spannungen gemacht, einmal bei 140 Volt und einmal bei 180 Volt. Höhere Spannungen waren nicht zu erreichen. Von einer Transformation der Spannungen wurde abgesehen, da dadurch die Verhältnisse nur komplizierter geworden wären. Die Versuche wurden bei Temperaturen, die zwischen 15 und 18° schwankten, ausgeführt. In der nachstehenden Tabelle sind die gemessenen Drehmomente in Dyn.cm bei den drei verschiedenen Frequenzen ω_1 , ω_2 , ω_3 angegeben. Jeder einzelne Wert ist als Mittelwert aus 15 Beobachtungen genommen. Die Werte sind alle der Übersichtlichkeit und des besseren Vergleichs halber auf die Feldstärke 1 umgerechnet. Innerhalb der Fehlergrenzen ergab sich eine quadratische Abhängigkeit des Effektes von der Feldstärke, wie es auch die Theorie verlangt.

Tabelle 2.

Flüssigkeiten	ω_1 4,62 · 10 ⁷	ω_2 1,75 · 10 ⁸	ω_3 4,48 · 10 ⁸
Methylalkohol . . .	2,75 · 10 ⁻¹	7,05 · 10 ⁻²	6,41 · 10 ⁻²
Äthylalkohol . . .	2,74 · 10 ⁻²	4,56 · 10 ⁻²	1,07 · 10 ⁻¹
Amylalkohol . . .	2,03 · 10 ⁻¹	5,28 · 10 ⁻¹	1,25
Destilliertes Wasser .	3,78 · 10 ⁻²	6,52 · 10 ⁻²	1,87 · 10 ⁻¹
Leitungswasser . . .	4,13 · 10 ⁻¹	2,04 · 10 ⁻¹	2,38 · 10 ⁻¹
Äthyläther	3,25 · 10 ⁻²	1,29 · 11 ⁻¹	3,21 · 10 ⁻¹
Aceton	4,85 · 10 ⁻¹	2,83 · 10 ⁻¹	1,64 · 10 ⁻¹
Toluol	—	2,76 · 10 ⁻²	7,34 · 10 ⁻²
Nitrobenzol	2,75 · 10 ⁻²	1,16 · 10 ⁻¹	3,47 · 10 ⁻¹
Glycerin	4,93 · 10 ⁻¹	—	5,61
Benzol	—	—	—
Petroleum	—	—	—

Die graphische Darstellung in Fig. 4 und 5 bietet noch besser einen Vergleich der beobachteten Werte miteinander. Als Abszissen sind hier die Frequenzen aufgetragen und als Ordinaten die gemessenen Drehmomente. Die bei Glycerin gemessenen Drehmomente sind aus technischen Gründen graphisch nicht eingezeichnet, da sie nämlich bedeutend größer sind, als die bei den anderen Flüssigkeiten beob-

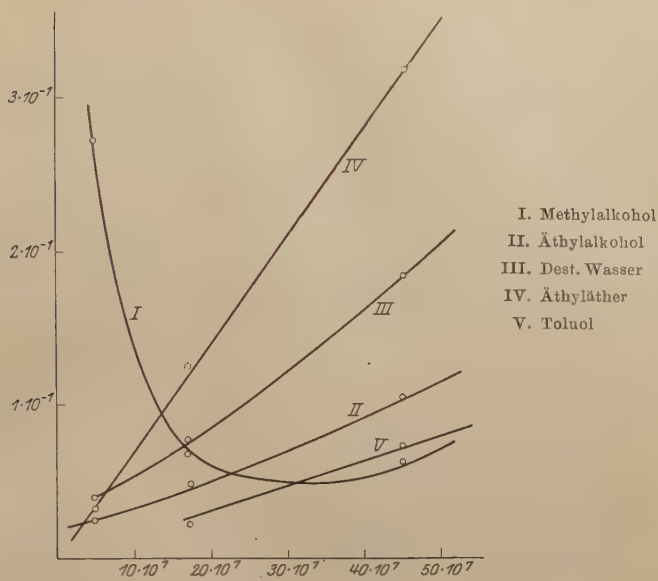


Fig. 4.

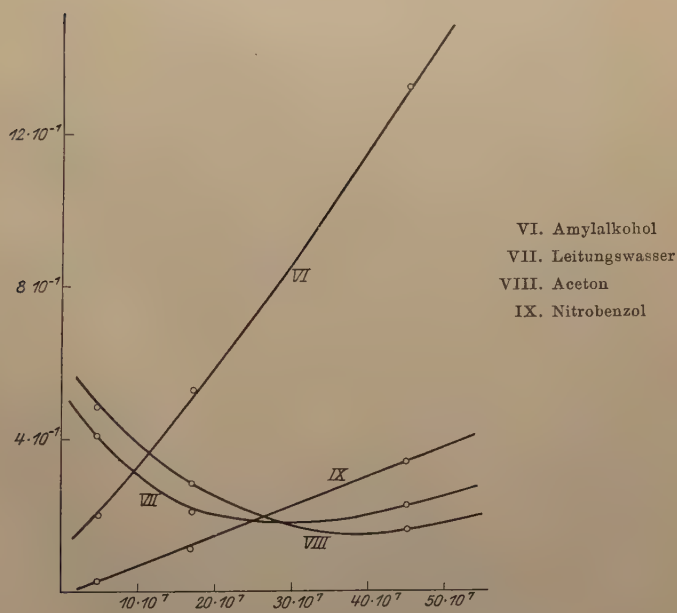


Fig. 5.

achteten, und deshalb in dem zugrunde gelegten Maßstab zu viel Raum eingenommen hätten.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß einerseits Toluol bei der Frequenz ω_1 , und Glycerin bei der Frequenz ω_2 kein meßbares Drehmoment zeigten, und andererseits bei Benzol und Petroleum bei keiner Frequenz ein Drehmoment beobachtet wurde. Wir schließen daraus, daß Benzol und Petroleum keine Dipole haben. Der gemäß ihrer Leitfähigkeit zu erwartende Rotationseffekt liegt bei diesen hohen Frequenzen in einer Größenordnung, wofür das Drehsystem nicht empfindlich genug war. Die graphische Darstellung zeigt, daß bei den Flüssigkeiten Äthyläther, destilliertes Wasser, Äthylalkohol, Toluol, Amylalkohol und Nitrobenzol mit steigender Frequenz ein geradliniger Anstieg vorhanden ist. Hier ist also der Bornsche Dipoleffekt allein maßgebend für das auftretende Drehmoment. Bei den anderen Flüssigkeiten überlagern sich Leitfähigkeitseffekt und Dipoleffekt. In dem absteigenden Ast der Kurven überwiegt der Leitfähigkeitseffekt, in dem ansteigenden der Dipoleffekt. Besonders zu bemerken ist noch, daß in Fig. 4 und 5 die Drehmomente der Übersichtlichkeit halber in zwei verschiedenen Maßstäben eingezeichnet sind.

Vergleich zwischen Theorie und Experiment.

§ 6. Die bei den verschiedenen Frequenzen ω_1 , ω_2 , ω_3 gemessenen Drehmomente vergleichen wir mit den Werten, die sich aus der Bornschen Formel berechnen lassen. Zum Vergleich ziehen wir nur jene Flüssigkeiten heran, bei denen mit steigender Frequenz eine Zunahme des Rotationseffektes beobachtet wurde, wo wir also entweder den reinen Dipoleffekt, oder aber den Dipoleffekt in überwiegendem Maße vor uns haben. Wie aus Fig. 4 und 5 gut ersichtlich ist, sind dies die Flüssigkeiten Äthylalkohol, destilliertes Wasser, Äthyläther, Toluol, Amylalkohol, Nitrobenzol und Glycerin. Wir ziehen demnach zuerst von den gemessenen Drehmomenten die nach Lampa sich berechnenden Leitfähigkeitseffekte¹⁾ ab. Die Differenzen vergleichen wir mit den aus der Bornschen Formel sich ergebenden theoretischen Werten, bei deren Berechnung die gewöhnlichen Reibungskonstanten der Flüssigkeiten und die von Debye berechneten Dipolmomente zugrunde gelegt sind. In der Tabelle 3 ist in Spalte 3 und 4 dieser Vergleich gezogen. Bei Glycerin war dies nicht möglich, da das Dipolmoment von Glycerin aus anderen Messungen nicht be-

¹⁾ Der Vergleich der Werte in Tabelle 2 mit den entsprechenden Werten in Spalte 3 der Tabelle 3 zeigt, von welcher Größenordnung die berechneten Leitfähigkeitseffekte sind.

kannt ist. Daß Toluol bei der Frequenz ω_1 kein Drehmoment zeigte, findet hier seine Erklärung darin, daß die Empfindlichkeit des Systems für Toluol bei dieser Frequenz nicht genügte, um die Größe des Effektes einwandfrei messen zu können. Bei Glycerin war bei der Frequenz ω_2 kein meßbares Drehmoment vorhanden. Für dieses überraschende Ergebnis gibt vielleicht die Debyesche¹⁾ Theorie der anomalen Dispersion im Gebiete der langwelligen elektrischen Strahlung einen Anhaltspunkt. Nach dieser Theorie liegt bei Glycerin das Maximum des Absorptionsgebietes etwa bei 10 m Wellenlänge. Bei 10,8 m Wellenlänge wurde die Messung ausgeführt. An und für sich müßte allerdings im Resonanz-(Absorptions-)Gebiet der Dreheffekt am

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6	7	8
Flüssigkeiten	Frequenzen	Dipol-rotationseffekt		Dipolmomente		Reibungs-koeffizient	
		Beobachtet	Berechnet	Beobachtet	Nach Debye	Beobachtet	Nach Landolt-Börnstein
Äthylalkohol	ω_1	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$6,90 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
	ω_2	$4,10 \cdot 10^{-2}$	$2,61 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-19}$	$4,3 \cdot 10^{-19}$	0,015 32	0,012 43
	ω_3	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$6,68 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
Dest. Wasser	ω_1	$1,76 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
	ω_2	$5,99 \cdot 10^{-2}$	$3,96 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-19}$	$5,9 \cdot 10^{-19}$	0,013 52	0,010 78
	ω_3	$1,85 \cdot 10^{-1}$	$1,01 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—
Äthyläther	ω_1	$3,22 \cdot 10^{-2}$	$2,74 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
	ω_2	$1,29 \cdot 10^{-1}$	$1,04 \cdot 10^{-1}$	$12,7 \cdot 10^{-19}$	$11,8 \cdot 10^{-19}$	0,007 12	0,006 61
	ω_3	$3,21 \cdot 10^{-1}$	$2,65 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—
Toluol . . .	ω_1	—	—	—	—	—	—
	ω_2	$2,74 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-19}$	$5,1 \cdot 10^{-19}$	0,007 53	0,006 10
	ω_3	$7,34 \cdot 10^{-2}$	$4,61 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
Amylalkohol	ω_1	$1,46 \cdot 10^{-1}$	$1,03 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—
	ω_2	$5,14 \cdot 10^{-1}$	$3,88 \cdot 10^{-1}$	$8,9 \cdot 10^{-19}$	$7,9 \cdot 10^{-19}$	0,061 48	0,055 58
	ω_3	1,25	$9,94 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—
Nitrobenzol	ω_1	$2,65 \cdot 10^{-2}$	$1,98 \cdot 10^{-2}$	—	—	—	—
	ω_2	$1,16 \cdot 10^{-1}$	$7,49 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-19}$	$5,7 \cdot 10^{-19}$	0,026 09	0,020 95
	ω_3	$3,47 \cdot 10^{-1}$	$1,92 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—
Glycerin . .	ω_1	$4,93 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	—	—
	ω_2	—	—	$2,8 \cdot 10^{-19}$	—	—	0,94
	ω_3	5,61	—	—	—	—	—

größten sein. Aber es ist tatsächlich möglich, daß in diesem Falle das Feld nicht ordentlich in die Flüssigkeit eindringt, sondern nur die äußersten Flüssigkeitsschichten ein Drehmoment erfahren, was dann

¹⁾ P. Debye, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 778, 1913.

zu gering ist, um gemessen werden zu können. Ich möchte dies jedoch nur als eine vorläufige Erklärung für diese Erscheinung betrachten.

Der Vergleich zeigt ferner, daß die Abhängigkeit des Effektes von der Frequenz linear ist, wie es die Theorie verlangt. Die Werte stimmen einerseits der Größenordnung nach überein, andererseits sind jedoch die beobachteten Werte ohne Ausnahme größer, als die berechneten. Diese Abweichungen sind, wie wir später zeigen werden, nicht allein auf Meßfehler zurückzuführen.

Unter der Annahme, daß für die molekulare Reibung die gewöhnliche Reibungskonstante der Flüssigkeiten maßgebend ist, lassen sich aus den gemessenen Drehmomenten die Dipolmomente bestimmen. Der Vergleich der Spalten 5 und 6 in Tabelle 3 zeigt, daß die von Debye berechneten und die aus den Messungen sich ergebenden Dipolmomente zum mindesten der Größenordnung nach gut übereinstimmen. In der Tabelle sind nur die Mittelwerte der beobachteten Dipolmomente angegeben. Inwieweit nach den Messungen ein quantitativer Vergleich überhaupt möglich und erlaubt ist, wird weiter unten erörtert werden. Wir können ferner zeigen, daß auch die Größe der Reibungskonstanten für die Größe des Dreheffektes maßgebend ist. Nehmen wir beispielsweise die Debyeschen Dipolmomente als richtig an, so können wir aus den Beobachtungen die molekularen Reibungskonstanten berechnen und mit den gewöhnlichen Reibungskonstanten vergleichen. Der Vergleich ist in Spalte 7 und 8 gezogen. Wir finden hier sowohl die Größenordnung der Reibungskonstanten richtig, als auch die Reihenfolge der Reibungskonstanten eindeutig bestimmt. Der Dipolrotationseffekt ist also abhängig sowohl von der Frequenz, als auch von der Größe der Dipolmomente und der Größe der Reibungskonstanten.

Da in Spalte 3 und 4 die Abweichungen der beobachteten Werte von den berechneten alle nach einer Richtung liegen, so müssen wir ihnen reellen Charakter zuschreiben. Diese Abweichungen können nun entweder darauf beruhen, daß die Dipolmomente tatsächlich größer sind als die von Debye berechneten, oder daß für die molekulare Reibung eine andere Konstante maßgebend ist als die gewöhnliche Konstante der inneren Reibung. Welcher von beiden Faktoren für die Abweichungen verantwortlich zu machen ist, kann aus diesen Messungen nicht entschieden werden, da auf Grund des Rotationseffektes immer nur die Produkte $\eta \cdot M^2$ bestimmt werden können und nicht η oder M allein. Eine Entscheidung in dieser Hinsicht könnte dann erzielt werden, wenn die Dipolmomente für einige Flüssigkeiten genau bekannt wären. Zu diesem Zwecke müßte die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitäts-

konstanten bei Dipolfüssigkeiten genauer untersucht werden, da diese Temperaturabhängigkeit die Dipolmomente für sich zu bestimmen gestattet. Die bisherigen diesbezüglichen Messungen sind leider nicht genau genug. Wahrscheinlich sind die wahren Dipolmomente größer, als die von Debye berechneten, wie dies auch schon aus den Messungen von Jona¹⁾ hervorgeht. Andererseits haben auch Gans²⁾ und Isnardi kürzlich gezeigt, daß die Debyeschen Formeln für die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten korrigiert werden müssen, da Debye die Molekularfelder, also den Einfluß der Dichte vernachlässigt hat.

Die Fehlerquellen und ihre Größe.

§ 7. Als Fehlerquellen kommen in Betracht:

1. Die Spannungsmessung. Die Genauigkeit der Spannungsmessung schätze ich auf 3 bis 4 Proz.; denn der innere Durchmesser des Kathodenstrahlkreises bei der Braunschen Röhre betrug beispielsweise bei der Spannung von 180 Volt 4,4 cm. Nehmen wir hier im ungünstigsten Falle einen Ablesefehler von 1 mm, so erhalten wir einen Fehler von 4,3 Proz. Es war jedoch möglich, noch $\frac{1}{2}$ mm gut abzulesen. Zudem wurde immer aus einer größeren Anzahl von Spannungsmessungen der Mittelwert gezogen, so daß also die angesetzte Fehlergrenze als reichlich hoch anzusehen ist.

2. Fehler bei der Frequenzbestimmung. Bei der Wellenlänge von 40,8 m stand ein geeichter Wellenmesser zur Verfügung. Bei den anderen Wellenlängen mußte ein entsprechender Wellenmesser konstruiert werden. Hierfür waren geeichte Drehkondensatoren, Kohlrauschsche Plattenkondensatoren und geeichte Selbstinduktionsspulen vorhanden. Nach der Thomsonschen Formel ließ sich hieraus die betreffende Wellenlänge gut bestimmen. Zudem war die Resonanzeinstellung sehr scharf. Ferner lag das Meßinstrument, welches die Resonanz anzeigte, nicht direkt im Schwingungskreis, sondern war mit diesem aperiodisch gekoppelt. Selbst nach tagelangem Unterbrechen der Versuche blieben die Frequenzen sehr konstant, was vor allem noch dem Umstande zu danken ist, daß die Elektronenröhren nie voll belastet wurden und deswegen auch gleichmäßiger arbeiteten. Ich schätzte deshalb hier die Fehler auf höchstens 5 bis 10 Proz.

3. Fehler beim Ablesen der Drehmomente. Die Skalenausschläge betrugen besonders bei den höheren Frequenzen etwa 10 bis über 100 Skalenteile. Da der Nullpunkt sehr gut definiert war

¹⁾ M. Jona, Phys. ZS. 20, 15, 1919.

²⁾ R. Gans und H. Isnardi, Phys. ZS. 22, 230, 1921.

und immer aus einer größeren Anzahl von Beobachtungen die Mittelwerte genommen wurden, so dürften hier Fehler von über 5 Proz. nicht vorhanden sein.

Wir können also im ganzen, wenn im ungünstigsten Falle alle Fehler nach derselben Richtung liegen würden, mit 20 Proz. als Höchstmaß der Fehlergrenze rechnen.

4. Die Homogenität des Drehfeldes. Was die Homogenität des Drehfeldes betrifft, so ist anzunehmen, daß es nur in seinen äußersten Teilen inhomogen ist. Ein direktes Ausmessen des Feldes mit der Tropfelektrode ergab auch nur in den äußersten Teilen des Feldes einen geringeren Wert, als der angelegten Spannung entspricht. Da die Flüssigkeitskugel nur 1,2 cm auf jeder Seite von den Drehfeldplatten entfernt war, so ist es wahrscheinlich, daß für die äußersten Flüssigkeitsschichten das Drehfeld nicht ganz homogen ist. Es würde demnach die Feldstärke in der Flüssigkeit geringer sein, als sie der angelegten Spannung entsprechend sein müßte. Daraus würden sich auch größere Dipolmomente ergeben, als die, welche aus den Messungen berechnet wurden, was sehr wohl möglich ist, da ich die hier gefundenen Dipolmomente als zu klein annehmen möchte. Eine Verfeinerung der Meßmethode wird es jedoch ermöglichen, auch diesen eventuell vorhandenen Einfluß der Inhomogenität zu beseitigen.

Zusammenfassung.

1. Die Untersuchung des Dipolrotationseffektes bei dielektrischen Flüssigkeiten zeigt, daß die Bornsche Theorie der Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen auf einer sicheren Grundlage steht. Entsprechend der Theorie nimmt der beobachtete Rotationseffekt einerseits mit steigender Frequenz linear zu, andererseits ist er um so größer, je größer die Dipolmomente und je größer die Reibungskonstanten sind. Ferner zeigen Flüssigkeiten, die keine Dipole haben, auch keinen Effekt.

2. Unter der Annahme, daß die molekulare Reibung gleich der gewöhnlichen Reibungskonstanten ist, wurden aus den gemessenen Drehmomenten für einige Flüssigkeiten die Dipolmomente bestimmt und wenigstens der Größenordnung nach mit den von Debye berechneten in Übereinstimmung gefunden. Wahrscheinlich sind jedoch die beobachteten Dipolmomente etwas zu klein, da die Inhomogenität des Drehfeldes in seinen äußersten Teilen hier von Einfluß sein kann.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Born meinen vorzüglichen Dank aussprechen für das stets entgegengebrachte rege Interesse und manche wertvolle Ratschläge bei der Ausführung der Arbeit.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut, Mai 1921.

Der Zahlenwert der Gaskonstante.

Von **F. Henning** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 29. Juni 1921.)

Die Maßeinheiten-Kommission der deutschen Bunsengesellschaft¹⁾ hat vor 17 Jahren Werte für die Gaskonstante zur Annahme empfohlen, welche dem damaligen Stand der Forschung entsprachen. Nachdem inzwischen mehrere physikalische Konstante, die in die Rechnung eingehen, insbesondere durch Untersuchungen in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, neu bestimmt sind, erscheint es an der Zeit, neue Richtwerte für die Gaskonstante abzuleiten. Damit wird die Reihe der Richtwerte, welche die Physikalisch-Technische Reichsanstalt²⁾ bereits auf dem Gebiete der Temperaturmessung und der Kalorimetrie gegeben hat, fortgesetzt.

Die Gaskonstante R ist durch das normale Molvolumen V_n und die absolute Temperatur des Eispunktes T_0 als

$$R = \frac{V_n}{T_0}$$

darstellbar. Unter dem normalen Molvolumen V_n ist das in Litern gemessene Molvolumen eines idealen Gases beim Eispunkt und dem Druck einer normalen Atmosphäre verstanden. Die normale Atmosphäre wird durch eine Quecksilbersäule von $0,76 \frac{980,665}{g}$ m Höhe bei der Temperatur $t = 0^\circ$ gemessen, falls am Beobachtungsort die Schwerkbeschleunigung den Wert g cm/sec² besitzt. Hierbei ist der Normalwert für die Schwerkbeschleunigung in Übereinstimmung mit den Beschlüssen der allgemeinen Konferenz für Maß und Gewicht³⁾ vom Jahre 1901 zu 980,665 m/sec² angenommen.

Um das Volumen $v(p; T)$ Liter, das m g eines gewöhnlichen Gases vom Molekulargewicht M unter dem Druck p m Quecksilber (bei 0°) und der absoluten Temperatur $T = T_0 + t$ einnehmen, auf

¹⁾ ZS. f. Elektrochem. **10**, 630, 1904; vgl. auch ebenda **26**, 47, 1920.

²⁾ Ann. d. Phys. **48**, 1034, 1915; ZS. f. Instrkde. **36**, 20, 1916 und ZS. f. phys. Chem. **97**, 467, 1921.

³⁾ C. R. des Séances de la 3^e Conférence Générale des Poids et Mesures 1901, S. 68 und Guillaume, Rapport présenté à la 5^e Conférence Générale des Poids et Mesures 1913.

das normale Molvolumen umzurechnen, bedient man sich der Beziehung

$$V_n = \frac{M \cdot p \cdot g \cdot v(p; T)}{m \cdot 0,76 \cdot 980,665 [1 + \beta t + k_0 p]},$$

in der β den mittleren Spannungskoeffizienten des Gases zwischen 0 und t^0 bei dem Eispunktsdruck $p_0 = p \cdot \frac{273}{T}$ und $k_0 = \frac{1}{p_0 \cdot v(p_0; T_0)} \left[\frac{d(pv)}{dp} \right]_{T_0}$ den Koeffizienten der Kompressibilität des Gases bei 0^0 und kleinen Drucken bezeichnet.

Zur Bestimmung des normalen Molvolumens kann nur Sauerstoff ($M = 32,000$) in Betracht kommen, da für jedes andere Gas das Molekulargewicht M erheblich ungenauer bekannt ist, als jeder der übrigen Faktoren auf der rechten Seite der Gleichung für V_n .

Die Dichte des Sauerstoffs

$$\varrho(0,76; T_0) = \frac{m}{v(0,76; T_0)}$$

bei $t = 0^0$ und dem Druck 0,76 m Quecksilber ist häufig bestimmt worden. Scheuer¹⁾ ermittelte auf Grund ausgedehnter eigener Beobachtungen die Dichte des Sauerstoffs zu $\varrho(0,76; T_0) = 1,42906 \pm 0,00002$ g pro Liter bei $g = 980,62$ und befindet sich mit dieser Zahl in naher Übereinstimmung (etwa $\frac{1}{100\,000}$) mit den entsprechenden Dichtemessungen von Rayleigh²⁾ und Germann³⁾. Aus der von Scheuer gegebenen Zusammenstellung aller Dichtebestimmungen des Sauerstoffs seit dem Jahre 1893 ist ersichtlich, daß, bezogen auf dieselbe Schwerebeschleunigung, der Mittelwert durch $\varrho(0,76; T_0) = 1,4290$ g pro Liter gegeben ist, und daß die Messungen der einzelnen Autoren zwischen 1,42876 und 1,42915 schwanken. In neuerer Zeit ermittelten Moles und Batuecas⁴⁾ die Dichte des Sauerstoffs zu $\varrho(0,76; T_0) = 1,42930$ g pro Liter bei Annahme der Schwerebeschleunigung $g = 980,616$. Herr Moles war so freundlich, mir brieflich mitzuteilen, daß er inzwischen einen niedrigeren Wert für die Dichte des Sauerstoffs als richtig ansieht.

Es erscheint berechtigt, für die weitere Berechnung die Dichte des Sauerstoffs zu

$\varrho(0,76; T_0) = 1,4291 \pm 0,0001_4$ g pro Liter bei $g = 980,665$ cm/sec² anzunehmen. Dieser Zahl entspricht

$$\varrho(0,76; T_0) = 1,4290_3 + 0,0001_4 \text{ g pro Liter bei } g = 980,62.$$

¹⁾ O. Scheuer, Wien. Sitzungsber. **123** [2a], 931—1068, 1914.

²⁾ Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **53**, 144, 1893.

³⁾ A. F. O. Germann, C. R. **157**, 926, 1913.

⁴⁾ Moles und Batuecas, Journ. chim. phys. **17**, 377—388, 1919.

Der Koeffizient der Kompressibilität k_0 des Sauerstoffs bei $t = 0^\circ$ ist für kleine Drücke von Jaquero^d und Scheuer¹⁾ zu $k_0 = -(127 \pm 18) \cdot 10^{-5}$ und in Übereinstimmung damit von Gray und Burt²⁾ zu $k_0 = -(127 + 6) \cdot 10^{-5}$ pro Meter Quecksilber gemessen worden, während aus den Beobachtungen von Kamerlingh Onnes und Hyndman³⁾ bei hohen Drücken $k_0 = -146 \cdot 10^{-5}$ folgt. Es möge zur Weiterführung der Rechnung

gesetzt werden. $k_0 = -(130 \pm 15) \cdot 10^{-5}$

Das normale Molvolumen ergibt sich dann zu

$$V_n = \frac{32}{1,4291 \cdot 0,99901} = 22,414 \text{ Liter,}$$

oder mit Berücksichtigung der Fehlergrenzen

$$V_n = 22,414 \pm 0,005 \text{ Liter.}$$

Die absolute Temperatur des Eispunktes ist neuerdings⁴⁾ zu $T_0 = 273,20^\circ$ mit einer Genauigkeit von etwa $0,03^\circ$ bestimmt worden.

Mit den angegebenen Zahlen für V_n und T_0 erhält man die Gaskonstante zu

$$R = 0,08204 + 0,00003 \text{ Liter-Atmosphären/Grad.Mol.}$$

Zur Umrechnung auf Erg/Grad.Mol ist diese Zahl unter Annahme der Dichte des Quecksilbers bei 0° zu $13,5955$ mit $1,01328 \cdot 10^9$ zu multiplizieren und man findet

$$R = (8,313 \pm 0,003) \cdot 10^7 \text{ Erg/Grad.Mol.}$$

Um die Gaskonstante in internationalen Joule/Grad.Mol zu erhalten, ist zu beachten, daß das internationale Joule, welches durch das internationale Ohm und das internationale Ampere bestimmt wird, nicht genau gleichwertig mit dem absoluten Joule $= 10^7$ Erg ist. Nach den Beobachtungen von Grüneisen und Giebe⁵⁾ ist 1 intern. Ohm $= 1,00051 \pm 0,00003$ abs. Ohm. Diese Autoren weisen darauf hin, daß nach unserer heutigen Kenntnis das internationale Ampere bis auf einige Hunderttausendstel mit $0,1$ CGS übereinstimmt. Somit darf man

$$1 \text{ intern. Joule} = (1,00051 \pm 0,00005) \cdot 10^7 \text{ Erg}$$

setzen. Man erhält demnach

$$R = 8,309 \pm 0,003 \text{ intern. Joule/Grad.Mol.}$$

¹⁾ A. Jaquero^d und O. Scheuer, Mém. de la Soc. de phys. et d'histoire nat. Genève **35**, 665, 1908.

²⁾ Gray u. Burt, Journ. Chem. Soc. **95**, 1633, 1909.

³⁾ H. Kamerlingh Onnes u. H. F. Hyndman, Leiden Comm. **78**, 1902.

⁴⁾ F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. **5**, 285—314, 1921.

⁵⁾ E. Grüneisen und E. Giebe, Ann. d. Phys. **63**, 179—200, 1920.

Soll endlich die Gaskonstante in cal/Grad . Mol ausgedrückt werden, so ist nach Jaeger und v. Steinwehr¹⁾ die Beziehung

$$1 \text{ cal}_{15} = 4,1842 \text{ intern. Joule}$$

einzuführen. Dieser Zahl ist unter Berücksichtigung des Umstandes, daß die Zurückführung der Spannung des benutzten Normalelementes auf die gesetzlichen elektrischen Einheiten mit einem merklichen Fehler behaftet sein kann, eine Genauigkeit von etwa $\frac{2}{10\,000}$ zuzuschreiben. Im kalorischen Maß hat somit die molekulare Gaskonstante den Wert

$$R = 1,986 \pm 0,001 \text{ cal}_{15}/\text{Grad} . \text{ Mol.}$$

Die Genauigkeitsgrenzen für die Werte der Gaskonstanten in den verschiedenen Maßsystemen sind so bemessen, daß sie die Summe der Fehlergrenzen aller Bestimmungsstücke umfassen.

Zusammenfassung: Auf Grund der bisher vorliegenden Beobachtungsergebnisse sind folgende Werte für die molekulare Gaskonstante berechnet worden, deren allgemeine Annahme als Richtwerte empfohlen wird:

$$R = 0,08204 \pm 0,00003 \text{ Liter-Atmosphären/Grad} . \text{ Mol,}$$

$$R = (8,313 \pm 0,003) \cdot 10^7 \text{ Erg/Grad} . \text{ Mol,}$$

$$R = 1,986 \pm 0,001 \text{ cal}_{15}/\text{Grad} . \text{ Mol.}$$

¹⁾ W. Jaeger und H. v. Steinwehr, Ann. d. Phys. **64**, 305—366, 1921.

Zur physikalischen Musiklehre.

Bemerkungen zu einigen Aufsätzen des Herrn J. Würschmidt¹⁾.

Von J. Wallot in Clausthal.

(Eingegangen am 2. Juli 1921.)

Herr J. Würschmidt hat die Neuerungen, die er vor kurzem²⁾ in die physikalische Musiklehre eingeführt hat, gegen meine Beanstandungen³⁾ verteidigt und seine Ausführungen nach verschiedenen Richtungen hin erweitert. Es sei mir gestattet, noch einmal auf den Gegenstand zurückzukommen.

1. Das logarithmische Maß der Intervalle. Der große Vorzug des Euler-Oettingenschen Rechenverfahrens besteht darin, daß man nach ihm jedes natürliche Intervall mühelos mit ausreichender Genauigkeit ohne Logarithmentafel im Kopf berechnen kann, wenn man zwei dreistellige Zahlen, nämlich die Intervalle der reinen großen Terz (322 Millioktaven) und der reinen Quinte (585 Millioktaven) auswendig gelernt hat. So ist z. B. der Ton \overline{Fis} ⁴⁾ nach seiner Definition die reine große Oberterz der zweiten reinen Oberquinte von C ; also ist, auf C bezogen, $\overline{Fis} = 322 + 2 \cdot 585 - 1000 = 492$ ⁵⁾. Genau dasselbe bekommt man, wenn man \overline{Fis} aus der sechsten Oberquinte Fis berechnet: $\overline{Fis} = 6 \cdot 585 - 18 - 3000 = 492$ (18 = synt. Komma). Herr Würschmidt irrt also, wenn er meint, der Rechner müsse durch den $\log^{10} 2$ dividieren, und es sei nur ein kleiner Nachteil, wenn demselben Ton in verschiedenen Oktaven verschiedene Mantissen zukommen.

Das Schisma ist freilich nicht nahe gleich einer ganzen Zahl von Millioktaven; praktisch ist dies aber bedeutungslos, da es nur an der Umgrenzung des 53stufigen Tonfeldes vorkommt.

2. Die Auswahl der Töne. Herr Würschmidt knüpft bei der Begründung seines Tonsystems an Ausführungen Auerbachs⁶⁾ an, die sich mit der Frage beschäftigen, wie man die Intervalle der

1) J. Würschmidt, ZS. f. Phys. 5, 111—120, 198—200, 1921; Neue Stuttgarter Musikzeitung 42, 183—187, 215—216, 1921.

2) Derselbe, ZS. f. Phys. 3, 89—97, 1920.

3) J. Wallot, ebenda 4, 157—160, 1921.

4) In der (nicht modifizierten) v. Oettingenschen Bezeichnung. Die Töne Würschmidts bezeichne ich wie dieser mit kleinen Anfangsbuchstaben.

5) Die Einheit „Millioktave“ lasse ich von jetzt ab weg.

6) F. Auerbach, Handbuch d. Physik, 2. Aufl., 2, 216 ff., 1909.

diatonischen Leiter chromatisch unterteilen muß, wenn den neugebildeten Intervallen möglichst einfache Schwingungszahlverhältnisse entsprechen sollen. Das einfachste in Betracht kommende Intervall ist der große Halbton $93 \left(\frac{16}{15} \right)$; weniger einfach sind der kleine Halbton (das „kleine Chroma“) $59 \left(\frac{25}{24} \right)$ und das Intervall $111 \left(\frac{27}{25} \right)$, während das „große Chroma“ $77 \left(\frac{135}{128} \right)$ bereits ziemlich kompliziert ist. Vom Standpunkt Auerbachs aus müssen daher die beiden Ganztöne, der große (170) und der kleine (152) nach den Gleichungen

$$170 = 59 + 111 \quad \text{und} \quad 152 = 59 + 93$$

geteilt werden¹⁾; die Teilung des großen Ganztones nach der Gleichung

$$170 = 77 + 93$$

ist dagegen zu verwerfen.

Fordert man nun weiter mit Auerbach, daß jeder in ein Ganztonintervall eingeschobene chromatische Ton nach dem nächsten Ton der diatonischen Leiter benannt wird, so folgt, daß bei der Auerbachschen Skala die Erhöhungen (z. B. *c* — *cis*) und Vertiefungen (z. B. *d* — *des*) gleich 59, also gleich einem kleinen Halbton zu setzen sind.

Auf diesem Ergebnis der Auerbachschen Überlegungen baut nun Herr Würschmidt sein Tonsystem auf, indem er allen Erhöhungen und Vertiefungen, bei denen sich die Zahl der Kommastriche nicht ändert, die logarithmische Differenz 59 zuordnet, also z. B. setzt:

$$\text{cis} = c + 59, \quad \overline{\text{des}} = \bar{d} - 59 \quad \text{usw.}$$

Dabei ist aber zu beachten, daß der Auerbachsche Gedankengang nicht etwa notwendig gerade zu dieser Definition führt. Vielmehr sind mit seinen Überlegungen und seiner Bezeichnungsweise, die ja keine Kommastriche kennt, auch die Definitionen v. Oettingens:

$$\overline{\text{Cis}} = C + 59, \quad \underline{\text{Des}} = \underline{D} - 59 \quad \text{usw.}$$

vereinbar; gegen diese lassen sich also aus der Auerbachschen Beweisführung keine Gründe herleiten.

¹⁾ Darauf, daß bei diesen Teilungen auch die komplizierten Intervalle $52 \left(\frac{648}{625} \right)$ und $34 \left(\frac{128}{125} \right)$ auftreten, legt Auerbach offenbar deshalb kein Gewicht, weil er annimmt, daß immer nur entweder die erhöhten oder die vertieften Töne gebraucht werden.

Es muß jedoch betont werden, daß die v. Oettingensche Auswahl der Töne mit der Größe der Halbtöne von vornherein überhaupt nichts zu tun hat. Auerbach selbst weist ausdrücklich darauf hin, daß seine eigene Auswahl gar nicht physikalisch-psychologisch begründet ist ¹⁾. Das von ihm benutzte Prinzip des einfachsten Schwingungszahlverhältnisses führt zwar bei der diatonischen Leiter zu richtigen Resultaten, kann aber sicher nicht als Grundlage für die Gliederung des Tonmaterials bis in alle Einzelheiten hinein dienen. Läßt man nacheinander die vorhin erwähnten vier Halbtonintervalle 59, 77, 93 und 111 ertönen, so wird auch das geübteste Ohr aus dem bloßen Zusammenklang nicht heraushören, in welcher Reihenfolge sie sich nach der Einfachheit ihres Schwingungszahlverhältnisses ordnen. Die Halbtöne können daher für die physikalisch-psychologische Betrachtung niemals Ausgangspunkt sein.

Das einzige Prinzip, das uns sicher durch die „Wirrnis der Tonmengen“ hindurchführen kann, ist das Verwandtschaftsprinzip. Es erklärt uns zunächst den Bau der natürlichen diatonischen Leiter: Wir empfinden die Töne z. B. der reinen *C-dur*-Leiter deshalb als zusammengehörig („tonal“ zusammenhängend), weil sich aus ihnen die drei quintverwandten reinen Dreiklänge der Tonika *CEG*, der Oberdominante *GHD* und der Unterdominante *FAC* zusammensetzen ²⁾.

Aber auch die chromatischen Töne folgen mit Notwendigkeit aus dem Prinzip. So ist die wichtigste Unterteilung des großen Ganztones 170 zweifellos gerade die Teilung nach der Gleichung $170 = 77 + 93$, die wir vom Standpunkte des Prinzips des einfachsten Schwingungszahlverhältnisses aus verwerfen mußten. Ein einfaches Beispiel möge dies erläutern: Bezogen auf *C* ist $F = 1000 - 585 = 415$; $\overline{Fis} = 415 + 59 = 474$ (s. oben); $\overline{Fis} = 492$ (vgl. Nr. 1); $Fis = 6.585 - 3000 = 510$. Nun weiß jeder, der sich nur etwas mit Musik beschäftigt hat, daß es von *C-dur* aus keine näher liegende Modulation gibt, als die nach *G-dur*; in *G-dur* ist aber $\overline{Fis} = 415 + 77 = 585 - 93 = 492$ der Leitton. Dagegen kann man von *C-dur* aus eine Tonart, die $\overline{Fis} = 415 + 59$ enthält, nur durch eine wesentlich ferner liegende Modulation (etwa durch den Übergang *A-moll* — *A-dur*) erreichen; und zwischen *C-dur* vollends und einer Tonart, die $Fis = 415 + 95$ enthält, besteht so gut wie überhaupt

¹⁾ A. a. O., S. 213.

²⁾ „Kadenzprinzip.“ Vgl. M. Hauptmann, Die Natur der Harmonik und der Metrik, Leipzig 1853, S. 25 ff.; H. v. Helmholtz, Die Lehre von den Tonempfindungen, 5. Ausgabe, 15. Abschn.

keine Verwandtschaft mehr. Das Intervall 95 darf dabei nicht mit dem Leittonintervall 93 verwechselt werden; dieses kann auch nach v. Oettingen für die chromatische Erhöhung oder Vertiefung nicht in Frage kommen.

Das Verwandtschaftsprinzip darf als durch psychologische Versuche wohl begründet angesehen werden¹⁾.

3. Die Buchstabentonschrift. Herr Würschmidt hält es für einen Mangel, daß v. Oettingen die Töne *Cis*, *Gis*, ..., die in dem um das Zentrum *D* gebauten 53stufigen Tonfeld rein überhaupt nicht vorkommen, ohne Kommastriche bezeichnet. Er meint offenbar, die einfachste Bezeichnung müsse den wichtigsten Tönen vorbehalten bleiben. Wählt man aber als Zentrum den Ton *c*, so verschwindet beispielsweise der Ton *h*, obgleich er auch bei Herrn Würschmidt strichlos ist²⁾. Dieser zieht eben infolge seiner Halbtondefinition zwischen den Tönen *h* und $\bar{f}is$ willkürlich einen Trennungsstrich, dem gar nichts Wirkliches entspricht. Das zweifach unendliche Tonfeld ist, solange kein Zentrum gewählt ist, in seinen beiden Dimensionen vollkommen homogen; daß sich Gruppen ohne Endsilben und mit den Endsilben *-is*, *-es*, *-isis*, *-eses* usw. herausheben, liegt nur an der Benennungsweise, wie sie sich geschichtlich entwickelt hat.

Daß die v. Oettingensche Bezeichnung trotz der — übrigens praktisch belanglosen³⁾ — höheren Kommastrichzahl die innerlich einfachere ist, geht schon daraus hervor, daß sie nicht — wie die Würschmidtsche — aus drei Bausteinen (der Quinte, der Terz und dem kleinen Halbton), sondern nur aus zwei Bausteinen (der Quinte und der Terz) zusammengebaut, also nach einer Bezeichnungsweise Auerbachs nicht *trigen*, sondern *digen* ist. Deshalb ist sie auch, wie v. Oettingen mit Recht sagt⁴⁾, „allgemein angenommen worden“. Herr Würschmidt allerdings bestreitet dies und verweist⁵⁾ auf die physikalische Musiklehre von Starke⁶⁾, der er seine Buchstabentonschrift entnommen hat. Ich glaube aber nicht, daß Herr Starke die v. Oettingensche Bezeichnung, die er in der Helmholtzschen Form

¹⁾ Ausführliche Angaben hierüber bei Helmholtz, a. a. O. und in den v. Oettingenschen Abhandlungen und Büchern.

²⁾ Begrenzt man das Feld wie Herr Würschmidt, so verschwindet *h* sogar schon bei Wahl des Zentrums *g*.

³⁾ Man vergleiche die Analysen v. Oettingens in seinem Buche „Das duale Harmoniesystem“.

⁴⁾ A. v. Oettingen, Abh. d. Sächs. Ges. d. Wiss. **34**, 169, 1916.

⁵⁾ Von seiner Berufung auf Auerbach darf ich nach den Auseinandersetzungen in Nr. 2 absehen.

⁶⁾ H. Starke, Physikalische Musiklehre, Leipzig 1908.

in seinem § 46 ausführlich auseinandersetzt, für verbesserungsbedürftig gehalten hat. Dafür spricht vor allem, daß er beide Bezeichnungsweisen Hauptmann zuschreibt¹⁾ und sie abwechselnd benutzt, ohne ihre Verschiedenheit hervorzuheben.

4. Das Tongewebe. Auch Herr Würschmidt hat neuerdings die v. Oettingenschen Tongewebe in seine eigene Buchstabentonschrift „übersetzt“ und besonders beim Terzsextengewebe²⁾ bemerkenswerte Symmetrieeigenschaften festgestellt. Hierbei hebt er jedoch, wie mir scheint, nicht genügend hervor, daß die beobachtete Symmetrie in der Hauptsache darauf beruht, daß er in Anlehnung an v. Oettingen als Zentrum des Gewebes den Ton *d* gewählt hat, der in der zugehörigen Quintenreihe genau in der Mitte zwischen den ersten chromatischen Tönen *b* und *f*is liegt. Darüber hinaus bringt seine Buchstabentonschrift nur noch eine Periodizität in der Vertikalen in das Gewebe hinein, die der Homogenität des Tonfeldes widerspricht und deshalb kaum als Vorteil anzusehen ist.

Unterstrichen wird diese Periodizität noch durch die Art, wie Herr Würschmidt sein 53stufiges Feld begrenzt. Er verändert nämlich gegenüber v. Oettingen vier Töne schismatisch, so daß die seitlichen Feldbegrenzungen zu vielfach gebrochenen Linien werden und die Felder sich beim Terzsextengewebe sogar gegenseitig durchdringen. Zur Begründung dieser etwas künstlich anmutenden Abgrenzung weist er mit besonderem Nachdruck darauf hin, daß in seinem Gewebe die ganzen Töne der pythagoreischen Leiter völlig gleich und völlig symmetrisch in die Intervalle 16, 18 und 25 unterteilt sind. Sollte aber diese Tatsache nicht den „überaus niedlichen Zufällen“ anzureihen sein, über die sich v. Oettingen und neuerdings auch Herr A. Schmidt³⁾ mit Recht gefreut haben? Verlangen können wir nur, daß die kleinsten Intervalle 16, 18, 23 und 25 zum Zentrum *D* symmetrisch verteilt sind; diese Forderung ist aber bei v. Oettingens Geweben erfüllt, und bei den pythagoreischen Halbtönen muß sich auch Herr Würschmidt mit dieser geringeren Symmetrie begnügen.

¹⁾ § 46 (Überschrift), § 48 (S. 96), § 49 (S. 102). Übrigens hat Hauptmann keineswegs, wie Starke meint, den Kommastrich eingeführt. Sein System ist ein reines Quintterzensystem, wie das v. Oettingensche, jedoch ohne Kommastrich. (Dafür unterscheidet er große und kleine Anfangsbuchstaben.) Vgl. M. Hauptmann, a. a. O., S. 11, 31; H. v. Helmholtz, a. a. O., 14. Abschn., S. 452, 16. Abschn., S. 510; Auerbach, a. a. O., S. 215.

²⁾ A. v. Oettingen, a. a. O., S. 181.

³⁾ A. Schmidt, ZS. f. Phys. 3, 250—254, 1920; 4, 474—476, 1921.

5. Die Bereicherung des Tonmaterials. Eine wie geringe Bedeutung das Prinzip des einfachsten Schwingungszahlverhältnisses für die Aufstellung von Tonsystemen hat, zeigt die 21stufige Leiter von Auerbach, die nicht einmal rein von *C-dur* nach *G-dur* zu modulieren gestattet. v. Oettingen ist der Ansicht, daß ein praktisch brauchbares Reininstrument mindestens 35 Töne in der Oktave haben muß¹⁾.

Bei geringerer Tastenzahl kann man einen gewissen Erfolg nur von der gleichschwebenden Temperierung erwarten. Die von Herrn Würschmidt vorgeschlagene²⁾ 19stufige temperierte Leiter, auf die man durch die Kettenbruchentwicklung der großen Sexte geführt wird³⁾, ist daher sehr beachtenswert. Die Sekunde und die Septime weichen zwar noch immer von den natürlichen Tönen um rund 12 Millioktaven ab, bei den übrigen Intervallen jedoch ist die Übereinstimmung — und zwar wegen der gleichschwebenden Temperierung in allen Tonarten — eine befriedigende. Es ist daher wohl kaum ein Zufall, daß schon zur Zeit Kaiser Rudolfs II. (um 1590) ein „Universalklavizimbel“ gebaut worden ist, das in jeder Oktave gerade 19 Stufen hatte in ähnlicher Anordnung, wie sie Herr Würschmidt vorschlägt⁴⁾. Ich erlaube mir nur insofern ein Fragezeichen an die 19stufige Leiter zu machen, als Herr Würschmidt sie den Anhängern der Viertel- und Sechsteltöne zuliebe ersonnen hat. Wer, wie diese, nach neuen Klang- (und vor allem Mißklang-) Möglichkeiten sucht, dem ist die reine oder annähernd reine Stimmung doch wohl ein Gegenstand der Verachtung.

Clausthal (Harz), Physikalisches Institut der Bergakademie.

¹⁾ A. v. Oettingen, a. a. O., S. 318.

²⁾ J. Würschmidt, Neue Musikzeitung 42, 215—216, 1921.

³⁾ Damit soll nicht gesagt sein, daß die Kettenbruchentwicklung die geeignete Methode sei zur Auffindung von temperierten Leitern. Es kommt nicht darauf an, ein Intervall möglichst rein zu haben; sondern die Unreinheit aller Intervalle zusammen genommen muß möglichst gering sein. So ist die aus der Kettenbruchentwicklung der großen Terz folgende 59stufige Leiter trotz ihres Reichtums an Tönen bei weitem weniger brauchbar als die 53stufige Mercator-Bosanquetsche.

⁴⁾ H. v. Helmholtz, a. a. O., S. 518; H. Riemann, Katechismus der Akustik, Leipzig 1891, S. 50.

Zur theoretischen Bestimmung der chemischen Konstante einatomiger Gase.

. Von **E. Brody** in Göttingen.

(Eingegangen am 2. Juli 1921.)

Für ideale Gase sind schon verschiedentlich Quantenansätze gemacht worden, so in den Arbeiten von O. Sackur¹⁾, H. Tetrode²⁾, H. W. Keesom³⁾, W. Lenz und A. Sommerfeld⁴⁾, jedoch waren damals die Grundlagen der Quantelung für Systeme mit mehreren Freiheitsgraden noch sehr unsicher. O. Stern⁵⁾ suchte die Schwierigkeit der Anwendung der Quantentheorie auf ideale Gase bei der Bestimmung der chemischen Konstante dadurch zu umgehen, daß er die Quantelung des Gases überhaupt vermied und quantentheoretische Überlegungen nur auf feste Körper anwandte.

Seit der Festlegung der Quantensätze für mehrere Freiheitsgrade behandelte Planck⁶⁾ selbst das Problem auf Grund seiner zweiten Theorie und P. Scherrer⁷⁾ auf Grund der ersten Planckschen Theorie. Merkwürdigerweise stimmt Scherrers Formel, wie er selbst bemerkt, nicht mit der sehr gut begründeten Formel von Stern und den experimentellen Ergebnissen überein, was einem Versehen in seiner statistischen Rechnung zuzuschreiben ist. Ich will hier eine mit der Erfahrung übereinstimmende Berechnung der chemischen Konstante einatomiger idealer Gase auf Grund der ersten Quantentheorie geben⁸⁾.

1. Quantentheoretischer Teil. Wir denken uns einen Massenpunkt mit der Masse m in einem Würfel mit vollkommen elastischen

¹⁾ O. Sackur, Ann. d. Phys. **36**, 958, 1911; **40**, 67, 1913.

²⁾ H. Tetrode, ebenda **38**, 434; **39**, 255, 1912.

³⁾ H. W. Keesom, Phys. ZS. **14**, 663, 1913.

⁴⁾ A. Sommerfeld, Göttinger Vorträge. Leipzig, Teubner, 1914, S. 125, 134 u. 137.

⁵⁾ O. Stern, Phys. ZS. **14**, 629, 1913; ZS. f. Elektrochem. **25**, 66, 1919.

⁶⁾ M. Planck, Berl. Ber. 1916, S. 653.

⁷⁾ P. Scherrer, Göttinger Nachrichten 1916, S. 159.

⁸⁾ Der Inhalt dieser Abhandlung ist bereits im Jahre 1917 als Dissertation in ungarischer Sprache (Sitzungsber. d. Ungar. Akad. d. Wiss. **15**, 10, 1917) erschienen. 1920 haben P. Ehrenfest und V. Trkal (Proc. Amsterdam **23**, 1, 1920) eine Arbeit veröffentlicht, die dasselbe Problem auch für mehratomige Moleküle behandelt. Die Einfachheit der von mir gebrauchten Überlegung scheint es mir zu rechtfertigen, daß ich die Arbeit noch einmal in deutscher Sprache publiziere.

Wänden von der Kantenlänge l eingeschlossen und nehmen drei von einer Ecke ausgehende Kanten als Achsen eines rechtwinkligen kartesischen Koordinatensystems. Der Massenpunkt wird sich ohne Einfluß eines äußeren Kraftfeldes so bewegen, daß seine Geschwindigkeitskomponenten v_x, v_y, v_z hinsichtlich des absoluten Wertes konstant bleiben, während bei jedem Stoße mit den Wänden des Würfels das Vorzeichen einer Komponente sich ändert. Die Bewegung ist offenbar „bedingt periodisch“. Die ausgezeichneten Koordinaten sind x, y, z , die zugehörigen Impulse mv_x, mv_y, mv_z . Die Quantenbedingungen sind:

$$\int mv_x dx = nh, \quad \int mv_y dy = n'h, \quad \int mv_z dz = n''h,$$

die Integrale längs einer Kante und zurück genommen. Die v_x, v_y, v_z sind dem absoluten Werte nach konstant, haben aber immer dasselbe Vorzeichen wie dx bzw. dy bzw. dz . Also

$$\int mv_x dx = 2m|v_x| \int_0^l dx = 2m|v_x|l > 0.$$

Ferner

$$2m|v_x|l = nh,$$

oder

$$|v_x| = \frac{nh}{2ml},$$

ebenso

$$|v_y| = \frac{n'h}{2ml},$$

und

$$|v_z| = \frac{n''h}{2ml}.$$

(1)¹⁾

Die Energie des Massenpunktes ist

$$E = \frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{h^2}{8ml^2} (n^2 + n'^2 + n''^2). \quad (2)$$

Jetzt gehen wir zur Untersuchung der Bewegung eines idealen Gases über. Betrachten wir also ein aus N (N sei die Loschmidtsche Zahl, die Anzahl von Molekülen pro Gramm-Molekül) gleichen einatomigen Molekülen bestehendes Gasquantum, das in unseren Würfel eingeschlossen ist. Da jedes Molekül einatomig ist, können wir es mit genügender Annäherung als Massenpunkt betrachten, der den obigen (1) Bedingungen Genüge leistet. Die gegenseitige Wirkung der Moleküle vernachlässigen wir.

Die ganze Energie des Gases ist also lediglich kinetisch und nach (2) gleich

$$E = \frac{h^2}{8ml^2} (n_1^2 + n_1'^2 + n_1''^2 + \dots + n_N^2 + n_N'^2 + n_N''^2). \quad (3)$$

¹⁾ M. Planck, P. Scherrer, l. c.

Wir sehen, daß die Energie des Gases nicht jeden Wert annehmen kann, sondern nur die ganzzahligen Multipla eines von dem Volumen abhängigen Elementarquantums $\frac{h^2}{8m l^3}$.

Bis dahin war die Darstellung nur formell von der Scherrerschen abweichend.

2. Statistischer Teil. In diesem Teil werden wir von Scherrers Arbeit wesentlich abweichen.

Als Ausgangspunkt diene das Boltzmannsche Prinzip

$$S = k \ln W, \quad (4)$$

wo S die Entropie desjenigen Zustandes ist, dessen Wahrscheinlichkeit W ist, und k die Boltzmannsche Konstante bedeutet. Als Wahrscheinlichkeit definieren wir diejenige ganze Zahl, die angibt, auf wie viele verschiedene Weisen ein makroskopischer (thermodynamischer) Zustand aus mikroskopischen (mechanischen) Zuständen entstehen kann. Auf Grund dieser Definition können wir den Zahlenwert der Wahrscheinlichkeit in unserem Falle folgendermaßen auswerten. Makroskopisch ist der Zustand eines gegebenen, im Gleichgewicht befindlichen Gasquantums durch zwei voneinander unabhängige Daten bestimmt. Wir wählen als diese die Energie und das Volumen. Zur Bestimmung des mikroskopischen Zustandes sind aber wesentlich mehr Bestimmungsstücke notwendig, nämlich die $3N$ Quantenzahlen $n_1 \dots n'_N$.

Es ist also festzustellen, auf wie viele verschiedene Weisen die Quantenzahlen so gewählt werden können, daß sie zu einem gegebenen Wertsystem E, l gehören. Es ist einleuchtend, daß im allgemeinen kein einziges Wertsystem der Quantenzahlen existiert, das den Forderungen entspricht, da, wie wir oben gesehen haben, die Energie des Gases sich diskontinuierlich ändert. Daher darf nicht der Wert der Energie exakt vorgeschrieben werden, sondern man darf nur fragen, welches diejenigen Werte der $n_1 \dots n'_N$ seien, die den beiden Ungleichungen

$$E \leq \frac{h^2}{8m l^3} (n_1^2 + n_1'^2 + n_1''^2 + \dots + n_N^2 + n_N'^2 + n_N''^2) \leq E + dE \quad (5)$$

Genüge leisten. Diese wollen wir jetzt bestimmen. Wenn wir $n_1 \dots n'_N$ als rechtwinklige Koordinaten eines Punktes in einem $3N$ -dimensionalen Raume deuten, dann genügen diejenigen Punkte des $3N$ -dimensionalen Raumes für große E und dE den Ungleichungen (5), deren Koordinaten sämtlich ganzzahlig und positiv sind und die innerhalb des Raumes liegen, der von zwei $3N$ -dimensionalen Kugelflächen mit

den Halbmessern $\sqrt{\frac{8ml^2}{h^2} E}$ und $\sqrt{\frac{8ml^2}{h^2} (E + dE)}$ begrenzt wird. Da der Teil des $3N$ -dimensionalen Raumes, in dem alle Koordinaten positiv sind, der 2^{3N} te Teil des Ganzen ist, so ist die gesuchte Anzahl gleich

$$\frac{1}{2^{3N}} \frac{dV_{3N}}{dE} dE,$$

wenn wir das Volumen der $3N$ -dimensionalen Kugel mit V_{3N} bezeichnen.

Die Wahrscheinlichkeit des makroskopischen Zustandes würde der Koeffizient von dE :

$$\frac{1}{2^{3N}} \frac{dV_{3N}}{dE}$$

sein. Dieser Wert ist aber noch mit $N!$ zu dividieren. Man muß nämlich zwei Zustände auch als mikroskopisch nicht verschieden betrachten, wenn diese sich nur dadurch unterscheiden, daß zwei, miteinander vollkommen gleiche Moleküle vertauscht sind, was in (5) in der Vertauschung zweier Indizes Ausdruck findet. Also müssen wir noch die Anzahl der gefundenen Punkte mit $N!$, der Anzahl von Permutationen aus N Elementen, dividieren.

Es wird daher

$$W = \frac{1}{2^{3N} N!} \frac{dV_{3N}}{dE}. \quad (6)$$

Das Volumen einer Kugel von p Dimensionen mit dem Halbmesser r ist bekanntlich¹⁾

$$V_p = \frac{\pi^{\frac{p}{2}}}{\frac{p!}{2}} r^p,$$

wenn p gerade ist.

Das in (6) eingesetzt, ergibt

$$W = \frac{1}{2^{3N} N!} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\frac{3N!}{2}} \left(\frac{8ml^2}{h^2} E \right)^{\frac{3N}{2}-1} \frac{3N}{2} \cdot \frac{8ml^2}{h^2}$$

oder mit Benutzung der Stirlingschen Formel

$$p! = p^p e^{-p}$$

und mit Vernachlässigung kleiner Faktoren

$$W = \left(\frac{4\pi m}{3h^2} E \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{1}{e^{3N}} \left(\frac{e}{N} \right)^{\frac{5N}{2}}. \quad (6')$$

¹⁾ Siehe z. B. H. A. Lorentz, Les Theories statistiques en Thermodynamique. Leipzig, Teubner 1916, S. 80.

Die Entropie wird nach (4)

$$S = \frac{3}{2} k N \ln E V^{2/3} + S_0, \quad (7)$$

wenn $l^3 = V$ gesetzt wird und

$$S_0 = k N \ln \left[\left(\frac{4 \pi}{3 h^2} m \right)^{3/2} \left(\frac{e}{N} \right)^{5/2} \right]. \quad (8)$$

Daß die Formel (7) die richtige spezifische Wärme und Zustandsgleichung liefert, darüber kann man sich leicht durch Differentiation nach E und V überzeugen.

Aus S_0 ist die chemische Konstante C von Nernst berechenbar. Dies hängt mit S_0 zusammen nach der Gleichung

$$NkC = S_0 + \frac{5kN}{2} \ln kN + \frac{3kN}{2} \ln \frac{2}{e^{5/3}}.$$

Aus (8) folgt

$$C = \ln \frac{(2 \pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3}, \quad (9)$$

also derselbe Ausdruck wie bei Stern¹⁾ und Planck²⁾, der eines der auch experimentell gesicherten Resultate der Quantentheorie darstellt.

Göttingen, Theoret. phys. Institut d. Univ., Juni 1921.

¹⁾ l. c. — ²⁾ l. c.

Zur Systematik der Röntgenspektren¹⁾.

Von **Gregor Wentzel** in München.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1921.)

§ 1. Einleitung. Seit der Veröffentlichung von Bohrs Brief an die Nature stellt sich die Aufgabe der modellmäßigen Theorie der Röntgenspektren wesentlich komplizierter und schwieriger dar als vordem, da man noch von der Vorstellung polygonaler oder polyedrischer Elektronenkonfigurationen im Atom ausgehen zu können meinte. Um so erfreulicher ist es nachweisen zu können, daß das gesamte röntgenspektroskopische Material, das heute vorliegt, trotz aller Kompliziertheit des Atommodells in hohem Maße von einfachen und durchsichtigen Regeln beherrscht ist. Nächste der Sommerfeldschen Feinstrukturtheorie der Dubletts dienen diesem Nachweis einige Arbeiten von A. Smekal und D. Coster²⁾; diesen ist es gelungen, sämtliche, auch die schwachen Röntgenlinien ohne nachweisbare Kombinationsdefekte in ein Niveauschema der bekannten Art einzuordnen, und zwar (im wesentlichen) in Übereinstimmung mit den Anregungsmessungen von D. L. Webster und F. C. Hoyt³⁾. Was hier aber vor allem zu wünschen übrig bleibt, ist die Beantwortung der Frage, welche Gesetzmäßigkeiten das so erhaltene Schema von Niveaus einerseits, von Kombinationen andererseits aufweist, d. h. eine Untersuchung des Niveauschemas auf Dublettbeziehungen und des Linien-schemas hinsichtlich seines Auswahlprinzips. Beide Untersuchungen führen, wie im folgenden gezeigt werden soll, auf über-

¹⁾ Auszug aus der gleichnamigen Münchener Dissertation.

²⁾ A. Smekal, ZS. f. Phys. **5**, 91 und 121, 1921; D. Coster, ebenda **5**, 139, 1921. Diese Arbeiten wurden durch die wertvollen Präzisionsmessungen der Absorptionskanten und der Emissionsserien ermöglicht, die seit einem halben Jahre in einiger Vollständigkeit vorliegen. Wir zitieren, hier diejenigen Experimentalarbeiten, deren Daten im folgenden (falls nicht ausdrücklich anders bemerkt) zugrunde gelegt sind: G. Hertz, ZS. f. Phys. **3**, 19, 1920, Absorptionskanten, Cs bis Nd; W. Duane und R. A. Patterson, Proc. Nat. Acad. **6**, 509, 1920, Absorptionskanten, W bis U; M. Siegbahn, Ann. d. Phys. **59**, 56, 1919, *K*-Serie, Cl bis Cu; Phys. ZS. **20**, 533, 1919, *K*- und *L*-Serie, W; W. Stenström, Dissertation, Lund 1919, *M*-Serie; E. Hjalmar, ZS. f. Phys. **1**, 439, 1920, *K*-Serie, Na bis Cu; ebenda **3**, 262, 1920, *L*-Serie, Cu bis Ta; D. Coster, ebenda **4**, 178, 1921 und **5**, 139, 1921, *L*-Serie, Os bis U.

³⁾ D. L. Webster, Proc. Nat. Acad. **6**, 28, 1920; F. C. Hoyt, ebenda **6**, 639, 1920.

raschend einfache Resultate. Man hat 1 *K*-Niveau, 3 *L*-Niveaus, 5 *M*-Niveaus und 7 *N*-Niveaus. Diejenigen Niveaupaaire, die im Schema I durch die oberen Klammern gekennzeichnet sind, haben

Schema I.

$$K \quad \overbrace{L_1 \ L_2 \ L_3} \quad | \quad \overbrace{M_1 \ M_2 \ M_3 \ M_4 \ M_5} \quad | \quad \overbrace{N_1 \ N_2 \ N_3 \ N_4 \ N_5 \ N_6 \ N_7}$$

[wie es von $(L_1 L_2)$ und $(M_1 M_2)$ bekannt ist] angenähert konstante (d. h. von der Ordnungszahl Z nahezu unabhängige) Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda$; wir bezeichnen derartige Niveau- bzw. Linienpaare nach dem Vorgange von Sommerfeld als reguläre Dubletts¹⁾. Die übrigen Niveaupaaire, die in Schema I von unten zusammengeklammert sind, zeigen untereinander eine nicht weniger charakteristische Verwandtschaft; wir bezeichnen sie als irreguläre Dubletts²⁾. Wie die regulären Dubletts das Gesetz der konstanten $\Delta\lambda$, so erfüllen die irregulären Dubletts [wie G. Hertz³⁾ bereits für das Absorptionskantendublett $(L_2 L_3)$ nachwies] ein Gesetz der konstanten $\Delta\sqrt{\nu}$. Im Niveauschema folgen sich immer abwechselnd ein reguläres und ein irreguläres Dublett aufeinander; reguläre oder irreguläre Tripletts gibt es nicht. Die Symmetrie des Niveauschemas ist demnach von großer Einfachheit und Vollkommenheit. Dasselbe gilt aber auch von den Gesetzen, nach denen die Niveaus miteinander kombinieren. Abgesehen von den allerschwächsten Linien wird das gesamte Linienschema durch ein Auswahlprinzip beherrscht, welches sich additiv aus zwei Einzelprinzipien zusammensetzt, deren jedes vom Typus der bekannten Auswahlprinzipie von Rubinowicz oder Bohr ist.

§ 2. Das Niveau- und Linienschema. Wir legen im folgenden das Schema von Smekal zugrunde und verweisen wegen der Diskussion darauf bezüglich der aktueller Fragen (Kombinationsdefekte) auf die S. 84 zitierten Arbeiten von Smekal und Coster. Es sind zunächst einige mehr oder minder geringfügige Änderungen an dem Smekalschen Schema vorzunehmen. Das abgeänderte Schema wird durch Fig. 1 dargestellt.

¹⁾ Viel schärfer charakterisiert ist die Abhängigkeit der regulären Frequenzdifferenzen von der Ordnungszahl; vgl. die Originaldissertation, IV. Abschnitt, § 2, und eine später folgende Mitteilung in dieser Zeitschrift.

²⁾ Unter diesen befinden sich bemerkenswerterweise die Niveaupaaire $(M_2 M_3)$ und $(N_2 N_3)$, deren Frequenzdifferenzen mit den „Kombinationsdefekten“: $K\alpha' + L\beta - K\beta$ bzw. $L\alpha' + M\beta - L\gamma$ identisch sind.

³⁾ l. c.

1. Auf die Einordnung der schwachen K - und L -Linien, die nur bei leichten Elementen Vertreter haben, z. B. $K\beta''$ und $L\alpha_3$, wird verzichtet. Diese Linien haben wahrscheinlich inkomplette Anfangsniveaus, die in ein systematisches Schema überhaupt nicht hineinpassen.

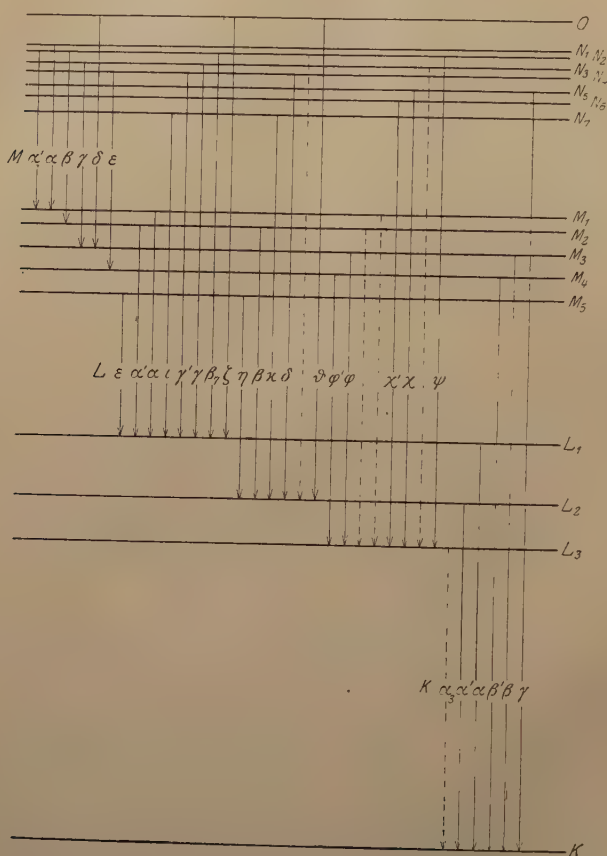


Fig. 1.

2. Nach dem Vorgange von Sommerfeld macht Coster darauf aufmerksam, daß die Anfangsniveaus von $L\gamma$ und $L\delta$ verschieden sein müssen, da (in Frequenzeinheiten) durchweg

$$L\delta - L\gamma < L\beta - L\alpha'$$

ist. Smekals Niveau N_3 ist also doppelt; wir haben es in N_3 und N_4 zerlegt und $L\gamma$ dem (oberen) Niveau N_3 , $L\delta$ dem (unteren)

Niveau N_4 zugeordnet. Die Differenz der Dublettabstände $L\beta - L\alpha'$ und $L\delta - L\gamma$ ist gerade gleich dem Abstand dieser beiden N -Niveaus:

$$\frac{\Delta\nu}{R} = N_4 - N_3 = (L\beta - L\alpha') - (L\delta - L\gamma)^1). \quad (1)$$

$M\gamma$ ist nach Smekal mit $L\gamma$ durch eine Kombinationsrelation²⁾ verknüpft, derzufolge beide Linien zum gleichen Anfangsniveau gehören. Man hat daher $M\gamma$ ebenso wie $L\gamma$ das N_3 -Niveau als Anfangsniveau zuzuschreiben.

3. Smekal bezeichnet außer seinen Deutungen von $K\beta''$ und $L\alpha_3$ auch die der M -Linien $M\beta_2$, $M\gamma_2$ und $M\varepsilon$ als unsicher. $M\beta_2$ und $M\gamma_2$ lassen wir als empirisch zweifelhaft überhaupt beiseite. Für $M\varepsilon$ schlagen wir eine andere Deutung vor. Das Endniveau M_4 behalten wir bei; doch lassen wir $M\varepsilon$ nicht, wie Smekal, mit $L\chi$, sondern mit $L\delta$ aus dem gleichen Anfangsniveau kommen. Nach dieser Auffassung muß folgende Kombinationsrelation gelten³⁾:

$$M\varepsilon - M\gamma = L\varphi - L\varphi' - \Delta; \quad (2)$$

darin bedeutet $\Delta = N_4 - N_3$ nach Gl. (1) die Differenz der Anfangsniveaus von $L\gamma$ und $L\delta$. Diese Relation ist in der Tat, wie Tabelle 1 zeigt, bei den Elementen Th und U, wo allein $M\varepsilon$ genau bekannt ist, mit großer Schärfe erfüllt.

Tabelle 1.

	$L\varphi - L\varphi'$	Δ	$(L\varphi - L\varphi') - \Delta$	$M\varepsilon - M\gamma$
90 Th	56,6 ₇	3,0 ₅	53,6 ₃	53,9
92 U	63,7 ₆	2,4 ₅	61,3 ₁	61,4

4. Hoyt⁴⁾ und Dauvillier⁵⁾ machen darauf aufmerksam, daß die Linien $L\xi$ und $L\theta$ bei 74 W bisher falsch identifiziert worden sind. Wie eine Untersuchung der Wellenlängenabstände der Linien $L\xi$ bzw. $L\theta$ von den Linien $L\gamma$ bzw. $L\delta$ zeigt, sind bei W nicht die

¹⁾ Der von Sommerfeld geforderte weiche Begleiter von $L\gamma$ ($L\gamma' = N_4 \rightarrow L_1$), der mit $L\delta$ ($= N_4 \rightarrow L_2$) genau das Dublett ($L_1 L_2$) und mit $L\gamma$ ($= N_3 \rightarrow L_1$) genau das Dublett ($N_3 N_4$) bildet, ist neuerdings von A. Dauvillier (C. R. 172, 1350, 1921) bei Uran aufgefunden worden. Bei anderen Elementen ist er von $L\gamma$ nicht zu trennen.

²⁾ Vgl. A. Smekal, l. c., S. 122, Gl. (3) und Tabelle 3.

³⁾ Mit $L\varphi'$ ist Siegbahns Linie $L\beta_4$ gemeint. Sommerfeld bezeichnet sie in der ersten und zweiten Auflage von „Atombau und Spektrallinien“ mit $L\nu$, in der dritten Auflage mit $L\varphi'$.

⁴⁾ F. C. Hoyt, l. c.

⁵⁾ A. Dauvillier, C. R. 172, 915, 1921.

Linien $\lambda = 1203$ und $\lambda = 1065,8$, sondern die Linien $\lambda = 1213$ und $\lambda = 1072$ als $L\xi$ und $L\vartheta$ zu bezeichnen. Diese fallen mit ihren zugehörigen Absorptionsgrenzen zusammen, verletzen also keineswegs die Stokessche Fluoreszenzregel, wie es von den Linien $\lambda = 1203$ und $\lambda = 1065,8$ angenommen werden mußte¹⁾. Auch die Anregungsmessungen von Hoyt bestätigen diese Auffassung; eine Neuausmessung seiner Platten hat nämlich²⁾ ergeben, daß die Linien, deren Zugehörigkeit zur Anregungsgrenze L_1 ermittelt wurde, nicht die Linien $\lambda = 1203,1$ und $\lambda = 1211,8$, sondern gerade die Linie ξ ($\lambda = 1213$) und die Costersche Linie $L\beta_7$ ($\lambda = 1220,5$) sind. Es gehört also in der Tat $L\xi$ ($\lambda = 1213$) zu I_1 , $L\vartheta$ ($\lambda = 1072$) zu L_2 , während die Linien $\lambda = 1065,8$ und $\lambda = 1059,7$ nach Hoyt beide zu L_3 gehören. Die Linie $\lambda = 1203$ entspricht vermutlich dem Übergang $M_1 \rightarrow L_3$.

Man kann nunmehr in Smekals Schema das gemeinsame Anfangsniveau von $L\xi$ und $L\vartheta$ in bzw. unter die „Atomoberfläche“ verlegen. Es zeigt sich aber, daß dasselbe gerade mit dem Anfangsniveau von $M\delta$, das wir mit Smekal als O -Niveau bezeichnen, zusammenfällt. Nach Tabelle 2 ist nämlich genau:

$$L\xi - L\gamma = M\delta - M\gamma. \quad (3)$$

Damit reduzieren sich die drei höchsten, noch über dem N_1 -Niveau liegenden Niveaus, die Smekal in seinem Schema braucht, auf ein einziges O -Niveau, das wir allerdings später aus Auswahlgründen in ein enges Dublett aufspalten werden.

Tabelle 2.

	$M\delta - M\gamma$	$L\xi - L\gamma$
90 Th	42,2	43,01
92 U	47,1	47,73

5. Die Intensität der Linien $L\xi$ und $L\vartheta$ ist bei 92 U recht erheblich, nimmt aber mit abnehmender Ordnungszahl stark ab. Bei 74 W sind beide Linien schon recht schwach; unterhalb W sind sie anscheinend überhaupt nicht beobachtet³⁾. Die Linien $\lambda = 1065,8$ und $\lambda = 1059,7$ bei W sind intensiver als $L\xi$ und $L\vartheta$ und haben auch in den Spektren der leichteren Elemente (bis 46 Pd abwärts?) Ver-

¹⁾ Vgl. W. Duane und R. A. Patterson, Proc. Nat. Acad. 6, 518, 1920.

²⁾ Nach brieflicher Mitteilung von Herrn Hoyt an Herrn Sommerfeld.

³⁾ Coster hat sie kürzlich (C. R. 173, 77, 1921) bei 73 Ta gemessen. (Anm. bei der Korr.)

treter; es sind dies die Linien $L\gamma_2$ und $L\gamma_3$ von Friman. Diese haben aber (vgl. Tabelle 5, letzte Spalte) durchaus konstante Wellenlängendifferenz; sie stellen also vermutlich ein reguläres Liniendublett dar, das mit der Linie $L\vartheta$ gar nichts zu tun hat. Für die härtere Linie dieses Dubletts (bei W: $\lambda = 1059,7$) behalten wir Sommerfelds Bezeichnung $L\chi$ bei; die weichere Dublettlinie (bei W: $\lambda = 1065,8$) ist dann sachgemäß mit $L\chi'$ zu bezeichnen.

Tabelle 3.

z	ξ	χ'	ϑ	χ
74 W	1213,3	1065,84	1071,9	1059,65
77 Ir	1103,0	963,6	?	956,6
78 Pt	1070,1		931,7	925,6
79 Au	1038,2		901,25	895,68
81 Tl	978,3	?	?	?
82 Pb	949,52	818		813,70
83 Bi	922,3	792,9		787,4
90 Th	762,59	?	630,1	?
92 U	724,13	?	592,6	?

Da $L\chi'$ und $L\chi$ von W bis U aufwärts konstante Wellenlängendifferenz (etwa 6 X-E.) behalten müssen, sind die von Coster bei den schweren Elementen gemessenen Linien $L\gamma_2$, $L\gamma_3$ usw. offenbar so

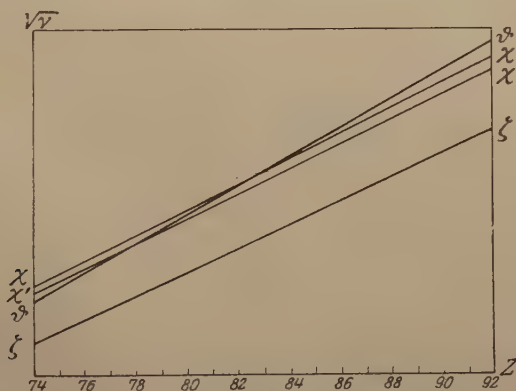


Fig. 2.

zu identifizieren, wie es Tabelle 3 und die schematische Fig. 2 zeigen. Die Linie $L\vartheta$ überschneidet beide Dublettlinien $L\chi'$ und $L\chi$; bei 78 Pt und 79 Au fällt sie mit χ' , bei 82 Pb und 83 Bi mit χ zusammen. Dies gibt die Erklärung für die von Coster beobachtete Tatsache, daß das Intensitätsverhältnis von χ' und χ sich zwischen Au und Pb

umkehrt: bei Au ist $\chi' + \vartheta$ intensiver als χ , und bei Pb ist $\chi + \vartheta$ intensiver als χ' . Ähnlich erklärt sich der Umstand, daß nach der Beobachtung von Webster bei Pt das Intensitätsverhältnis von $\chi' + \vartheta$ und χ von der Kathodenspannung abhängt, da ja ϑ zu L_2 , χ' und χ aber zu L_3 gehören. Bei 80 Hg und 81 Tl sollte ϑ zwischen χ' und χ liegen. Die von Coster bei 92 U beobachtete γ_2 -Linie ($\lambda = 592,6$) ist ϑ , da sie mit ζ das Dublett ($L_1 L_2$) bildet. χ' und χ sind hier auf der weicher Seite von ϑ zu erwarten. Dauvillier¹⁾ hat nun tatsächlich neuerdings bei U zwei Linien ($\lambda = 603,8$ und $\lambda = 596,8$) entdeckt, die nur wenig weicher als $L\vartheta$ sind und eine Wellendifferenz von 7,0 X-E. aufweisen. Es kann wohl kein Zweifel herrschen, daß diese mit $L\chi'$ und $L\chi$ zu identifizieren sind.

Eine Prüfung an der Moseleyschen Beziehung bestätigt, daß unsere Identifikation der Linien die einzig sachgemäße ist.

Wie bereits bemerkt, gehören nach Hoyt beide Linien $L\chi'$, $L\chi$ zum Endniveau L_3 . Ihre Anfangsniveaus sind demnach zwei eng benachbarte N -Niveaus, die in regulärer Dublettbeziehung stehen. Die Linie $L\chi'$ fehlt in dem Schema Smekals, da dieser sie mit $L\vartheta$ identifiziert; auch fällt ihr Anfangsniveau mit keinem der fünf Smekalschen N -Niveaus zusammen. Da wir außerdem das Smekalsche N_3 -Niveau verdoppeln mußten (Nr. 2), kommt die Anzahl der N -Niveaus insgesamt tatsächlich auf 7, wie in der Einleitung angegeben wurde. In Tabelle 4 geben wir noch eine Übersicht über unsere und die Smekalsche Bezeichnungsweise dieser 7 N -Niveaus.

Tabelle 4.

		Wir	Smekal
Anfangsniveau von	<i>Ma</i>	N_1	N_1
"	<i>Ma', M\beta</i>	N_2	N_2
"	<i>L\gamma, M\gamma</i>	N_3	} N_3
"	<i>L\delta, M\epsilon</i>	N_4	
"	<i>K\gamma, L\chi</i>	N_5	N_4
"	<i>L\chi'</i>	N_6	N_5
"	<i>L\iota, L\kappa^2)</i>	N_7	N_6

§ 3. Reguläre und irreguläre Dubletts. Daß die Niveau- bzw. Linienpaare:

$$(L_1 L_2) = (L\alpha' L\beta), \quad (M_1 M_2) = (L\alpha' L\alpha), \quad (M_3 M_4) = (L\varphi' L\varphi)$$

¹⁾ A. Dauvillier, C. R. **172**, 1350, 1921.

²⁾ $L\iota$ und $L\kappa$ sind Costers Linien $L\beta_6$ und $L\gamma_6$. Sie bilden zusammen ein (fünftes) L -Dublett.

konstante Wellenlängendifferenzen haben, d. h. reguläre Dubletts darstellen, ist seit geraumer Zeit bekannt. Es gilt das gleiche von den nach Schema I regulären N -Dubletts:

$(N_1 N_2) = (M\alpha' M\alpha)$, $(N_3 N_4) = (L\gamma' L\gamma)^1$, $(N_5 N_6) = (L\chi' L\chi)$ nachzuweisen. Zu diesem Zwecke sind die Wellenlängendifferenzen dieser Linienpaare in Tabelle 5 zusammengestellt. $M\alpha'$ ist allerdings

Tabelle 5 ($\Delta\lambda$ in X-E).

Z	$(N_1 N_2)$ $= (M\alpha' M\alpha)$	$(N_3 N_4)$ $= (L\gamma' L\gamma)$	$(N_5 N_6)$ $= (L\chi' L\chi)$	Z	$(N_1 N_2)$ $= (M\alpha' M\alpha)$	$(N_3 N_4)$ $= (L\gamma' L\gamma)$	$(N_5 N_6)$ $= (L\chi' L\chi)$
59	—	—	5,85	74	11	1,3 ²⁾	6,19
63	—	—	10	76	$< 0,2^3)$	0,6 ²⁾	—
64	—	—	5	77	12	1,5	7,0
65	—	—	6	78	10	1,3	6,1
66	80	—	4	79	8	1,8	5,57
67	70	—	5	81	11	1,7	—
68	50	—	7	82	12	1,7	4
70	30	—	4	83	12	1,9	5,5
71	18	—	4	90	14	2,0	—
73	17	—	7	92	15	1,5	7,0 ⁴⁾

nur oberhalb 81 Tl von $M\alpha$, $L\gamma'$ überhaupt nur bei U von $L\gamma$ getrennt. Doch auch bei den Elementen, wo $M\alpha'$ und $L\gamma'$ unbekannt sind, kann man die Wellenlängendifferenzen $\Delta\lambda = (M\alpha' M\alpha)$ und $(L\gamma' L\gamma)$ aus ihren $\Delta\nu$ -Werten und den Wellenlängen λ der härteren Dublettcomponenten durch die Formel $\Delta\lambda = \Delta\nu \cdot \lambda^2$ angenähert berechnen; die $\Delta\nu$ -Werte $L\gamma - L\gamma' = N_4 - N_3$ kennt man nämlich durch Gl. (1) und die $\Delta\nu$ -Werte $M\alpha - M\alpha' = N_2 - N_1$ durch eine ähnliche Gleichung:

$$N_2 - N_1 = (L\alpha - L\alpha') - (M\beta - M\alpha). \quad (4)$$

Die Wellenlängendifferenzen $(N_3 N_4)$ und $(N_5 N_6)$ sind in der Tat innerhalb der Fehlergrenzen gut konstant, desgleichen $(N_1 N_2)$ oberhalb $Z = 74$. Unterhalb $Z = 74$ nimmt $(N_1 N_2)$ allerdings ganz anormal zu⁵⁾. Bezüglich des Niveaupaares $(N_1 N_2)$ ist also die Ein-

¹⁾ Vgl. Fußnote 1), S. 87.

²⁾ Dies ist der Wert, der sich aus den Angaben von Duane und Patterson (Phys. Rev. 16, 526, 1920) berechnet. Der entsprechende Wert von Siegbahn ist erheblich kleiner.

³⁾ Bei 76 Os ist $L\alpha'$ von Coster nicht präzisionsgemessen und offenbar zu hart angegeben; daher fällt $N_4 - N_3 = (L\beta - L\alpha') - (L\delta - L\gamma)$ zu klein und $N_2 - N_1 = (L\alpha - L\alpha') - (M\beta - M\alpha)$ sogar negativ aus.

⁴⁾ Nach Dauvillier.

⁵⁾ Man kann dieses Verhalten — in Anlehnung an Bohrs Theorie des sukzessiven Atomaufbaus — durch die Annahme erklären, daß bei den seltenen Erden $Z = 59$ bis 72 die hinzukommenden Elektronen innerhalb der N_1 - und N_2 -Schalen angelagert werden; vgl. die Original-Dissertation, 5. Abschnitt, § 2.

schränkung zu machen, daß dieses sich nur oberhalb $Z = 74$ als reguläres Dublett verhält.

Die nach Schema I irregulären Dubletts: $(L_2 L_3)$, $(M_2 M_3)$, $(M_4 M_5)$, $(N_2 N_3)$, $(N_4 N_5)$, $(N_6 N_7)$ lassen sich nicht in gleicher Weise berechnen wie die regulären Dubletts, da sie nur ausnahmsweise als Linienabstände im Spektrum in Erscheinung treten, was offenbar auch der Grund dafür ist, daß sie bisher, von $(L_2 L_3)$ abgesehen, ganz unbeachtet geblieben sind. Während wir die regulären Dubletts bequemerweise aus Emissionslinienabständen entnehmen konnten, sind wir genötigt, die irregulären Dubletts als Absorptionskantenabstände zu berechnen¹⁾. Die drei L -Absorptionskanten sind bekannt für die Elemente $Z = 55$ bis 60 (G. Hertz) und $Z = 74$ bis 92 (Duane und Patterson), die fünf M -Absorptionskanten sämtlich bei 90 Th und 92 U (Stenström, Coster) und die Kanten M_1 bis M_3 speziell noch bei 83 Bi (Coster). Die nicht beobachteten Absorptionskanten lassen sich aus den ν/R -Werten der L -Absorptionskanten und geeigneter Emissionslinien durch folgende Formeln berechnen:

$$\begin{aligned} M_2 &= L_1 - L\alpha', & M_3 &= L_3 - L\varphi, \\ M_4 &= L_3 - L\varphi', & M_5 &= L_1 - L\varepsilon, \\ N_2 &= M_2 - M\beta, & N_3 &= L_1 - L\gamma, \\ N_4 &= L_2 - L\delta, & N_5 &= L_3 - L\chi, \\ N_6 &= L_3 - L\chi', & N_7 &= L_1 - L\iota. \end{aligned}$$

Aus den so erhaltenen ν/R -Werten wurden die Quadratwurzeln gezogen und die $\sqrt{\nu/R}$ -Werte je zwei zusammengehöriger Dublettniveaus voneinander subtrahiert. Die so gewonnenen Differenzen $\Delta\sqrt{\nu/R}$ sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Sie zeigen in der Tat weitgehende Unabhängigkeit von Z^2 .

Damit ist die in der Einleitung behauptete Symmetrie des Niveauschemas hinsichtlich der regulären und irregulären Dublettbeziehungen in vollem Umfange nachgewiesen.

¹⁾ Dagegen kann man natürlich die regulären Dubletts sehr wohl auch als Absorptionskantenabstände berechnen. Diese Absorptionskantendubletts erfüllen das Gesetz der konstanten $\Delta\lambda$ unter Umständen viel weniger genau als die entsprechenden Emissionslinedubletts; erhebliche Abweichungen zeigt z. B. die Kantendifferenz $(M_3 M_4)$. Wegen des Grundes vgl. die Original-Dissertation, 2. Abschnitt, § 5.

²⁾ Durch rationellere Berechnungsweise lassen sich die Schwankungen der $\Delta\sqrt{\nu/R}$ -Werte in Tabelle 6 noch erheblich verkleinern; vgl. die entsprechende Tabelle in der 3. Auflage von Sommerfelds „Atombau und Spektrallinien“, 8. Kapitel, § 5.

Tabelle 6.

Z	$\sqrt{L_3} - \sqrt{L_2}$	$\sqrt{M_3} - \sqrt{M_2}$	$\sqrt{M_5} - \sqrt{M_4}$	$\sqrt{N_3} - \sqrt{N_2}$	$\sqrt{N_5} - \sqrt{N_4}$	$\sqrt{N_7} - \sqrt{N_6}$
55	0,65	1,18	—	—	—	—
56	0,64	1,12	—	—	—	—
57	0,66	1,16	—	—	—	—
58	0,67	1,17	—	—	—	—
59	0,68	1,18	—	—	—	—
60	0,67	1,19	—	—	—	—
74	0,68	1,20	0,66	2,7	1,25	0,64
78	0,75	1,32	0,54	2,6	1,52	0,31
79	0,71	1,17	0,59	2,5	1,20	0,64
80	0,70	—	—	—	—	—
81	0,73	1,25	0,61	2,32	—	—
82	0,70	1,21	0,64	2,33	1,25	0,70
83	0,76	1,18	0,57	2,15	1,45	0,57
90	0,76	1,24	0,70	2,03	—	—
92	0,80	1,26	0,66	2,05	1,4 ¹⁾	0,5 ¹⁾

§ 4. Auswahlprinzip. Man nehme an, es sei möglich, in unserem Schema Fig. 1 die Niveaus L_3 , M_3 , M_5 , N_3 , N_5 , N_7 bzw. mit den Niveaus L_2 , M_2 , M_4 , N_2 , N_4 , N_6 zur Deckung zu bringen, d. h. alle Niveaus paarweise so zusammenfallen zu lassen, daß alle irregulären Dubletts verschwinden. Das Linienschema Fig. 1 entartet dann in ein vereinfachtes Schema Fig. 3. In diesem sind nur die Linien $L\beta_7$ und $L\psi$ fortgelassen, sowie die Linien, die nur bei W beobachtet sind (in Fig. 1 punktiert); diese Auslassungen werden wir später zu begründen haben. Fig. 3 ist aber, abgesehen von einigen Unvollkommenheiten in der K - und M -Serie, genau in Übereinstimmung mit dem von der

Tabelle 7.

$n = 1$	2	3	4
K	—	—	—
$L_3 L_2$	L_1	—	—
$M_5 M_4$	$M_3 M_2$	M_1	—
$N_7 N_6$	$N_5 N_4$	$N_3 N_2$	N_1

Sommerfeldschen Feinstrukturtheorie geforderten Niveau- und Linienschema. Man hat nämlich: ein einfaches K -Niveau, ein reguläres L -Dublett, ein reguläres M -Triplet und ein reguläres N -Quartett. Wir sehen zunächst vom O -Niveau ab und teilen den übrigen Niveaus „azimutale Quantenzahlen“ n zu, wie es Tabelle 7 zeigt. Dann gilt in Fig. 3 das Auswahlprinzip in der Form von Rubinowicz, daß die Kombinationen

¹⁾ In diese Zahlen gehen die im § 2 erwähnten Dauvillierschen Messungen der Linien $L\chi'$ und $L\chi$ von U ein.

$n \rightarrow n + 1$ sowie die Kombinationen $n \rightarrow n$ und nur diese gestattet sind, und zwar die Kombinationen $n \rightarrow n + 1$ und $n \rightarrow n$ mit geringerer Intensität. Es ist zu beachten, daß auch die Kombinationen $n \rightarrow n + 1$ (z. B. für die Linie $L\epsilon$) zugelassen werden müssen, welche in dem ursprünglichen Schema von Sommerfeld fehlten.

Andererseits werde angenommen, man könne die Niveaus der Fig. 1 paarweise derart zum Zusammenfallen bringen, daß alle regulären Dubletts verschwinden. Bei diesem Prozeß entartet Fig. 1 in Fig. 4, in der wieder nur $L\beta_7$, $L\psi$ und die schwachen W-Linien bei-

Tabelle 8.

$m = 1$	2	3	4
K	—	—	—
L_3	$L_2 L_1$	—	—
M_5	$M_4 M_3$	$M_2 M_1$	—
N_7	$N_6 N_5$	$N_4 N_3$	$N_2 N_1$

seite gelassen sind. Zwischen den Fig. 3 und 4 herrscht aber offensichtlich eine überraschende Ähnlichkeit: läßt man in Fig. 3 die Kombinationen $n \rightarrow n$ fort, so geht sie fast vollkommen in Fig. 4 über. Dies veranlaßt uns, die Niveaus der Fig. 4 in gleicher Reihenfolge durch eine Quantenzahl m zu numerieren, wie die Niveaus der Fig. 3 durch die Zahl n ; Tabelle 8 zeigt, wie sich dann die K -, L -, M - und N -Niveaus auf die verschiedenen Quantenzahlen m verteilen. In Fig. 4 sind jetzt tatsächlich (wieder abgesehen von einigen M -Kombinationen) alle und nur die Kombinationen $m \rightarrow m \pm 1$ enthalten; die $m \rightarrow m + 1$ sind durchweg schwächer als die $m \rightarrow m - 1$; die Kombinationen

Tabelle 9.

Niveau	K	$L_1 L_2 L_3$	$M_1 M_2 M_3 M_4 M_5$	$N_1 N_2 N_3 N_4 N_5 N_6 N_7$	$O_1 O_1$
$m \dots$	1	2 2 1	3 3 2 2 1	4 4 3 3 2 2 1	3 3
$n \dots$	1	2 1 1	3 2 2 1 1	4 3 3 2 2 1 1	3 2

$m \rightarrow m$ fehlen. Wir haben also für die Zahl m ein Auswahlprinzip von der Form, wie es Bohr auf Grund seines Korrespondenzprinzips für die Azimutalquantenzahl n fordert. Die Quantenzahl m bezeichnen wir als Grundquantenzahl.

In Tabelle 9 sind sämtliche Niveaus der Fig. 1 mit den Quantenzahlen m und n angeführt, die ihnen nach den Tabellen 7 und 8 zukommen.

Die Niveaus scheiden sich offenbar in zwei Gruppen. Für die Niveaus der ersten Gruppe, nämlich die Niveaus mit den ungeraden

Indices, ist $n = m$; sie sind die oberen Niveaus der regulären und die unteren Niveaus der irregulären Dubletts. Für die Niveaus der zweiten Gruppe — gerade Indices — ist $n = m - 1$; sie sind die unteren Niveaus der regulären und die oberen Niveaus der irregulären Dubletts. Andere Niveaus gibt es nicht; die Differenz

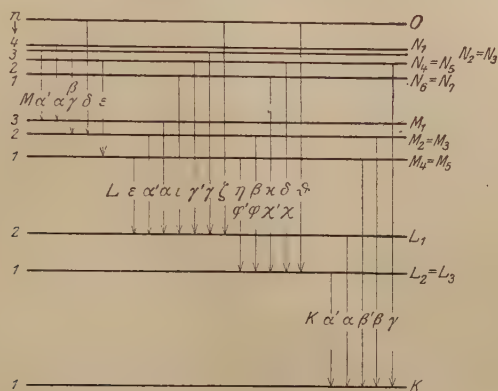


Fig. 3.

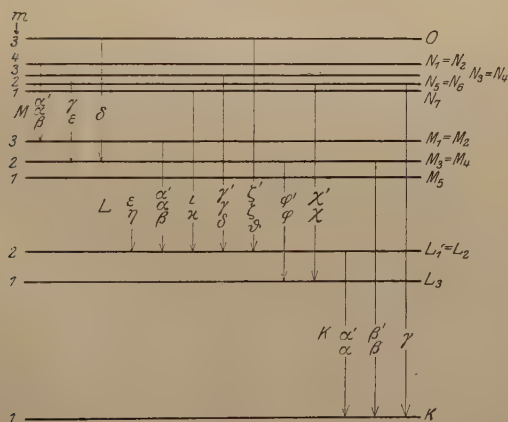


Fig. 4.

des Grundquantums und des Azimutalquantums $m - n$ kann nur gleich 0 oder 1 sein.

Was speziell das O -Niveau betrifft, so kombiniert dieses mit den Niveaus L_1 , L_2 , M_3 , die sämtlich das Grundquantum $m = 2$ haben; hiernach kommt ihm offenbar das Grundquantum $m = 3$ zu; $m = 1$ ist wegen der relativ großen Intensität von $L\zeta$ und $L\vartheta$ unwahrscheinlich. Zu $m = 3$ gehören aber nach Obigem die Azimutalquantenzahlen

$n = 3$ und $n = 2$; wir erwarten demnach zunächst zwei eng benachbarte O -Niveaus: O_1 ($n = 3$) und O_2 ($n = 2$). Vermutlich ist O_1 das Ausgangsniveau von $M\delta$ und $L\xi$:

$$M\delta = O_1(3/3) \rightarrow M_3(2/2),$$

$$L\xi = O_1(3/3) \rightarrow L_1(2/2),$$

und O_2 das Anfangsniveau von $L\vartheta$:

$$L\vartheta = O_2(3/2) \rightarrow L_2(2/1).$$

In Analogie zu den L -, M - und N -Niveaus wird man ferner unter O_2 drei weitere O -Niveaus:

$$O_3(m = n = 2), \quad O_4(m = 2, n = 1), \quad O_5(m = n = 1)$$

anzunehmen haben, die nur in äußerst geringer Intensität kombinieren. Dagegen ist die Annahme höherer, noch über O_1 gelegener O -Niveaus mit unseren Auswahlregeln nicht zu vereinbaren. Gäbe es z. B. ein O -Niveau O_x mit den Quantenzahlen $m = n = 4$, so müßte dieses, ebenso wie das Niveau N_1 , das die gleichen Quantenzahlen hat, mit dem M_1 -Niveau kombinieren und dadurch eine intensive Linie von der Frequenz:

$$M_1 - O_x \cong L\xi - L\alpha$$

erzeugen. Eine solche Linie, die bei U und Th in der Nachbarschaft von $M\gamma$ und von Bi bis W in der Nähe von $M\beta$ zu suchen wäre, ist aber nicht bekannt. Ein O -Niveau mit den Quantenzahlen $m = n = 4$ existiert demnach allem Anschein nach nicht. Dieser Umstand steht in merkwürdiger Beziehung zu den neuen Vorstellungen Bohrs über den Atombau. Nach Bohr sollen im schweren Atom (um dieses handelt es sich hier ausschließlich) von innen nach außen einquantige, zweiquantige, dreiquantige, vierquantige und dann wieder dreiquantige Elektronen aufeinander folgen. Betrachtet man andererseits die von innen nach außen aufeinander folgenden Elektronenschalen K , L , M , N , O und die Höchstwerte, welche sowohl azimutale als Grundquantenzahl nach Tabelle 9 in denselben erreichen, so nehmen diese gemeinsamen Höchstwerte von n und m von 1 (K -Schale) bis auf 4 (N -Schale) zu und darauf wieder auf 3 ab (O -Schale), haben also genau den gleichen Gang wie die Bohrsche Quantenzahl.

In Schema II sind sämtliche Kombinationen zusammengestellt, die sowohl der Bedingung

$$n \rightarrow \begin{cases} n \pm 1 \\ n \end{cases}$$

als auch der Bedingung

$$m \rightarrow m \pm 1$$

genügen, soweit bei ihnen nach den energetischen Verhältnissen eine Ausstrahlung stattfindet¹⁾. Das Resultat läßt sich folgendermaßen zusammenfassen.

Schema II.

End-niveaus	$m+1 \rightarrow m$ $n+1 \rightarrow n$	$m+1 \rightarrow m$ $n \rightarrow n$	$m+1 \rightarrow m$ $n-1 \rightarrow n$	$m-1 \rightarrow m$ $n-1 \rightarrow n$	$m-1 \rightarrow m$ $n \rightarrow n$	$m-1 \rightarrow m$ $n+1 \rightarrow n$
K (1/1)	$L_1 M_3 N_5 O_3$ $K\alpha K\beta K\gamma ?$	$L_2 M_4 N_6 O_4$ $K\alpha' K\beta' K\gamma' ?$	—	—	—	—
L_1 (2/2)	$M_1 N_3 O_1$ $L\alpha L\gamma L\xi$	$M_2 N_4 O_2$ $L\alpha' L\gamma' L\xi'$	—	$M_5 N_7 O_5$ $L\epsilon L\iota ?$	—	—
L_2 (2/1)	$M_3 N_4 O_3$ $L\beta L\delta L\theta$	—	—	—	$M_5 N_7 O_5$ $L\eta L\kappa ?$	—
L_3 (1/1)	$M_3 N_5 O_3$ $L\varphi L\chi ?$	$M_4 N_6 O_4$ $L\varphi' L\chi' ?$	—	—	—	—
M_1 (3/3)	N_1 $M\alpha$	N_2 $M\alpha'$	—	$N_5 O_3$ $? ?$	—	—
M_2 (3/2)	N_2 $M\beta$	—	—	$N_6 O_4$ $? ?$	$N_5 O_3$ $? ?$	—
M_3 (2/2)	$N_3 O_1$ $M\gamma M\delta$	$N_4 O_3$ $M\gamma' M\delta'$	—	$N_7 O_5$ $? ?$	—	—
M_4 (2/1)	$N_4 O_2$ $M\epsilon ?$	—	—	—	$N_7 O_5$ $? ?$	—
M_5 (1/1)	$N_5 O_3$ $? ?$	$N_6 O_4$ $? ?$	—	—	—	—

1. Alle nach Schema II gestatteten Kombinationen sind in der Tat in Fig. 1 vertreten; die ihnen entsprechenden Linien sind jeweils bei einer Reihe von mehreren Elementen beobachtet. Scheinbare Ausnahmen bilden nur die mit γ' , δ' und ξ' bezeichneten Linien, die im allgemeinen von ihren Hauptlinien γ , δ und ξ nicht getrennt sind, und einige Kombinationen der untersten O - und N -Niveaus, deren Intensität, nach Analogie mit den Linien $L\theta$, $L\chi$, $L\chi'$, $L\iota$ und $L\kappa$ zu schließen, sehr gering ist.

2. Umgekehrt: Mit alleiniger Ausnahme der Linien $L\beta_7$ und $L\psi$, sowie der in Fig. 1 punktierten Linien, die nur bei 74 W beobachtet sind, sind sämtliche in Fig. 1 enthaltenen, d. h. bei schweren Elementen bekannten Linien im Schema II enthalten, d. h. von unserem Auswahlprinzip gestattet. Die Ausnahmelinien sind sämtlich sehr schwach. In ihrem Vorhandensein liegt also nicht not-

¹⁾ Wir sehen nur von den Kombinationen der L -Niveaus unter sich, der M -Niveaus unter sich usw. ab, weil die ihnen entsprechenden Linien außer etwa einer Linie $L_3 \rightarrow L_1$ noch sehr viel weicher als die M -Serie sein würden. Interessant wäre die Auffindung jener Linie $L_3 \rightarrow L_1$, die in der Nähe der härtesten M -Linien zu suchen wäre.

wendig ein Widerspruch gegen unser Auswahlprinzip; kann man doch immer annehmen, daß dieses in solchen Fällen durch störende Felder außer Kraft gesetzt wird! Die Störungen scheinen an die äußersten N -Niveaus, sowie an die Niveaus K und L_3 gebunden zu sein.

Zusammenfassend kann man sagen, daß unser Auswahlprinzip, welches alle und nur die Kombinationen:

$$n \rightarrow \begin{cases} n \pm 1 \\ n \end{cases} \quad \text{und} \quad m \rightarrow m \pm 1$$

gestattet¹⁾, wenigstens für alle intensiveren Linien uneingeschränkte Gültigkeit besitzt.

Aus dem Auswahlprinzip für die Grundquantenzahl: $m \rightarrow m + 1$ leitet man leicht folgende Sätze ab:

I. Zwischen einer ungeraden Anzahl von Linienfrequenzen kann keine strenggültige Kombinationsrelation bestehen („Kombinationsdefekte“!).

II. Eine reguläre Dublettdifferenz läßt sich nicht durch eine ungerade Anzahl von Linienfrequenzen berechnen.

III. Eine irreguläre Dublettdifferenz läßt sich nicht durch eine gerade Anzahl von Linienfrequenzen berechnen, insbesondere nicht als Abstand zweier Linien.

Diese Sätze gelten natürlich nur bei Beschränkung auf diejenigen Linien, die dem Auswahlprinzip gehorchen²⁾. Sie sind ungültig, wenn man z. B. unter den zu kombinierenden Linien die Costersche $L\beta_7$ verwendet, die einer Kombination $m \rightarrow m - 2$ entspricht. Diese erfüllt insbesondere die Costersche Relation:

$$L\beta_7 = L\alpha' + M\beta,$$

die für die Klärung der Frage der Kombinationsdefekte von entscheidender Bedeutung geworden ist³⁾.

¹⁾ Ein Analogon dieses Auswahlprinzips besitzen wir in einem Auswahlprinzip, welches Sommerfeld (Ann. d. Phys. **63**, 221, 1920) für die optischen Spektren zur Erklärung der vollständigen Dubletts und Triplets aufstellte. Sommerfeld gestattet hier der azimutalen Quantenzahl n die Übergänge $n \rightarrow n \pm 1$ und einer „inneren Quantenzahl“ n_i die Übergänge $n_i \rightarrow \begin{cases} n_i \pm 1 \\ n_i \end{cases}$.

Besonders vollständig ist die Analogie bei den Zweifachtermen, z. B. der Alkalien; hier nimmt für die verschiedenen Niveaus die Differenz $n_i - n$ abwechselnd die Werte -1 und 0 an. Es liegt demnach nahe, $n_i + 1$ mit unserer Grundquantenzahl m zu identifizieren.

²⁾ Allgemeiner: auf Kombinationen solcher Niveaus, deren Grundquantenzahlen sich um ungerade Zahlen unterscheiden.

³⁾ Coster stellt neuerdings (C. R. **173**, 77, 1921) fest, daß diese Relation nicht streng erfüllt ist; er glaubt, tiefere O -Niveaus als Anfangsniveaus für $L\beta_7$ und $L\psi$ annehmen zu müssen. Das Auswahlprinzip befürwortet diese Annahme. (Anm. bei der Korrektur.)

Zusammenfassung. Das Niveau- und Linienschema von Smekal-Coster wird korrigiert und vervollständigt. Dabei ergeben sich zwei neue Kombinationsrelationen für $M\delta$ und $M\varepsilon$ [Gl. (2) und (3)]. (§ 2.)

Das Niveauschema verrät eine überraschend hohe Symmetrie. Alle Paare benachbarter Niveaus werden in „reguläre“ und „irreguläre Doublets“ eingeteilt. (§ 1.) Alle regulären Doublets haben konstante $\Delta\lambda$, alle irregulären Doublets konstante $\Delta\sqrt{\nu}$. (§ 3.)

Ein einfaches Auswahlprinzip wird empirisch abgeleitet und geprüft. Dasselbe gestattet der azimuthalen Quantenzahl n die Übergänge $n \rightarrow \begin{cases} n \pm 1 \\ n \end{cases}$ und einer neu eingeführten „Grundquantenzahl“ m die Übergänge $m \rightarrow m \pm 1$. (§ 4.)

Das O -Niveau erweist sich als dreiquantig, in Übereinstimmung mit Bohrs Theorie. (§ 4.)

Für die Anregung und vielfache Förderung dieser Arbeit bin ich Herrn Prof. A. Sommerfeld zu großem Dank verpflichtet.

München, Institut für theoretische Physik, Juni 1921.

Ton-Erzeugung und empirischer Nachweis gebundener Deformationswellen¹⁾.

Von **Karl Uller** in Gießen.

(Eingegangen am 5. Juli 1921.)

In den Annalen der Physik habe ich vor drei Jahren eine Untersuchung über den Bau elastischer Oberflächenwellen veröffentlicht. Die aufgedeckten Gesetzmäßigkeiten folgen aus dem Begriff der Welle und der Bedingung der Druckfreiheit der Oberfläche. Es hat sich gezeigt, daß es an Oberflächen gebundene Wellen gibt. Eine Oberfläche ist nun für die theoretische Behandlung weiter nichts als eine Unstetigkeitsfläche für die Massendichte und die Deformationseigenschaften des Mittels. Diese Erkenntnis leitet zu der Frage hin, wie eine Welle beschaffen sei, die an der Trennfläche zweier Körper oder verschieden bewegter Teile ein und desselben Körpers entlang laufe, eine Welle, die — jetzt aber aus zwei Wellenflanken bestehend — für sich die Grenzbedingungen, deren jetzt mehr sind, erfülle. Ehe wir die theoretische Existenz dieser gebundenen Verzerrungswellen — es gibt ihrer drei Hauptarten — nachweisen, wollen wir zeigen, daß sie auch in der Wirklichkeit vorkommen, nicht nur hier und da als nebensächliche Begleiterscheinung, daß sie vielmehr in der Schall- und Bebenkunde das Gebiet beherrschen und in der Luftkunde nicht ohne Bedeutung sind.

Wenn man das Ohr an einen Schienenstrang hält, kann man das Roll- und Stoßgeräusch fernlaufender Züge vernehmen, die direkt nicht zu hören sind. Es sind unsere gebundenen, an den Schienen und Stößen erzeugten und durch die Schienen zusammengehaltenen Verzerrungswellen. Daß sie nicht lediglich im Innern der Leitung laufen, erkennt man daran, daß man den Anschlag, den man einen Streckenarbeiter in der Ferne führen sieht, etwas später aus der Schiene in der Nähe herauskommen hört; in Wirklichkeit hat uns die Wellenflanke in Luft einer zweiflankigen Verzerrungswelle erreicht, die in der Trennfläche (Schiene/Luft) wurzelt. Die große Reichweite dieser Schallwelle lehrt andererseits, daß die Energie hauptsächlich längs der Trennfläche sich ausbreitet. Das mechanische Telephon ist eine praktische Verwertung dieser Eigenschaften.

Die Erzeugung dieser Wellen kann eine vielfältige sein, z. B. beim Streichen eines Körpers, beim Vorbeistreichen des Windes an der Ohrmuschel; beim Trommeln und Klavierspielen; beim Zupfen einer Geige, beim Ausfluß von Flüssigkeiten. Grundsätzlich andere Anregungsweisen

¹⁾ Vorgelesen in der Sitzung des Gauvereins „Hessengau“ der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Gießen am 27. Juni 1921.

werden wir später noch kennen lernen. Meist wird ein Wellenspektrum erregt. Aus einem solchen können nun durch geschlossene Unstetigkeitsflächen gewisse Wellenlängen die Vorherrschaft erlangen, was wir Resonanz nennen. Es kommt dann für diese zu einem mehr oder weniger ausgeprägten stehenden Wellenzustand, d. h. zur Ausbildung eines Systems von mehr oder weniger scharfen Knotenflächen im Raume. Durch diese Schachtelung wird die Energie dieser Wellen mehr zusammengehalten, vielleicht findet zudem auch eine Rückwirkung der Eigentöne auf die Erregung statt, derart, daß diese Wellen ihrerseits auswählend wirken und Energie zu sich hinüberziehen. Das Ohr vernimmt eine Lautverstärkung, wenn es sich nicht gerade an einer Knotenfläche befindet. Ferner wird durch diese Schachtelung die Energie nur allmählich durch Ausstrahlung und Verschluckung ausgegeben, wo hingegen die anderen Wellen mangels Knotenflächen unbehindert und deshalb verhältnismäßig rasch verlöschen. Unter den Eigentönen wird bei denjenigen die Schachtelung des Schallfeldes mehr ausgesprochen sein, die geringere Dämpfung und Verlöschung haben.

Die sich länger erhaltenden Eigenwellen sind nicht wie man glaubt gegeben durch die „schwingende Masse“, sondern durch Abmessungen und Form der U-Fläche sowie durch die elastischen und zähen Eigenschaften beider sich berührender Körper im Verein mit ihren Dichten sowie durch die Art der erzeugten gebundenen Wellen. Denn ganz allgemein gilt der Satz: Der Sitz einer Tonquelle liegt immer in einer U-Fläche und der eines Eigentones in einer geschlossenen. Das wesentliche beim Eigentönen besteht in dem Gegen-einanderlaufen gewisser gebundener Wellen in einer geschlossenen U-Fläche von solchen Wellenlängen, daß angenähert stehende Wellenzustände erreicht sind. Allemal wenn es nicht zu Gegenläufen kommt, gibt es auch keine Eigentöne.

Hierfür liefert nun die tönende offene Pfeife einen sonnenklaren und scharfen Nachweis. Es erleichtert das Verständnis, wenn wir uns folgende besondere Erregung vorstellen. Wir denken uns das eine Ende der Röhre durch eine dünne Platte verschlossen und diese in elastische Schwingungen versetzt. Es werden dann im Binnenraum Wellen nach dem freien Ende zu laufen, dort um den Rand beugend sich verbreitern und in der Ferne die Form von kugeligen Wellen annehmen. Im Innern der tönenden Pfeife beobachten wir aber mehr als bloß auslaufende Wellen, wir beobachten stehende Wellenzustände, d. h. aber: auch Wellen, die ins Innere hineinlaufen. Woher sollen diese nun aber kommen, wenn es nirgendwo sonst Schallquellen gibt, die sie hineinsenden könnten? Man sah bisher keine andere Erklärungs-

möglichkeit als die, daß die auslaufende Welle sich selbst die Gegenwelle gleicher Wellenform schaffe durch Reflexion an einer Knotenfläche, welche die Mündung überspanne! Es lassen sich aber keine Gründe angeben, weshalb und wo eine U-Fläche in einem homogenen Mittel sich ausbilden soll. Die Erfahrung weiß auch nichts davon. Sie stellt sogar fest, daß an der Öffnung eine lebhafte Massenbewegung auftritt, eine Tatsache, die direkt gegen eine U-Fläche spricht. Der Schwingungszustand der Binnenluft kann also unmöglich von gegeneinander laufenden freien Wellen herrühren. Wir erkennen die Unwahrheit der Reflexionsbehauptung. Ein Rätsel stellt sich vor uns hin. Es läßt sich aber jetzt vollkommen auflösen, nachdem wir von der Existenz und dem Wesen von Wellen wissen, die in U-Flächen wurzeln. In Wirklichkeit laufen nämlich beim Eigentönen an der Innen- und Außenseite der Wandung gebundene Wellen so nach dem Pfeifenrande zu und um ihn herum, daß sich an der Mündung vom Rande aus in das stetige Mittel hinein mehr oder weniger scharfe Knotenflächen der Verdünnung ausbilden; so auch im Innern der Wandung und im Binnenraume der Pfeife. Es besteht also eine Mündungsknotenfläche, aber sie hat einen anderen, haltbaren Erklärungsgrund. Auch besteht nicht eine äußerste Knotenfläche, sondern mehrere, die alle in der U-Fläche ihre Wurzeln haben. Die Energieschachtelung im Innen- und Außenraum ist das Werk der Wellenflanken ausgewählter gebundener Verzerrungswellen, die zahlreich an einer geschlossenen U-Fläche gegeneinander laufen, dem Sitze der Eigentöne. Reflexion gibt es nirgendwo in der Luft. Es ist eben hier wie auch sonst eine unerlaubte, nicht einmal in Annäherung zulässige Vorstellung, daß sich der Vorgang lediglich in Luft abspiele, die eingehegt sei von starren Wänden. Vielmehr ist ein erster Beweis erbracht, daß es ein sehr verwickelter Deformationsvorgang in Wellenform ist, der sich beiderseits der Grenze des elastischen Körperpaares (Rohr/Luft) abspielt. Da die geschlossene U-Fläche das erste ist, worauf es ankommt, erkennt man, daß man viel eher mit der einseitig extremen Vorstellung sich der Wahrheit nähern würde, nämlich, daß statt in Luft das elastische Rohr im leeren Raume sich befinde. Dann würde man dem Vorgang wenigstens mit der Verfolgung des Spiels von gebundenen Einmittelwellen nahe kommen. Bei gestreckten, schwingenden Körpern, wobei doch das Wellenspiel qualitativ nicht anders ist, vernachlässigt ja auch eine Vulgärtheorie die umgebende Luft. — Man erkennt nun auch, daß ein Rohr aus Filz — innen mit Seidenpapier ausgekleidet, damit Druck-

unterschiede sich nicht durch die Wand ausgleichen können — überhaupt nicht tönen kann, eben weil es infolge Energieverschluckung nicht zu gegeneinander laufenden Wellenflanken im Filz kommen kann. Hier, bei qualitativ gleichem Vorgang wie bei einem Metallrohr, zeigt sich drastisch die Rolle der Wandung und die Unhaltbarkeit der bisherigen Vorstellung, wonach die Tonbildung sich in einem Luftvolumen von gegebener Oberflächengestalt vollziehe, ein Luftvolum, das zudem meist teilweise unbegrenzt ist.

Diese Auffassung ist kodifiziert in der bekannten Theorie von Helmholtz. In ihr ist die Existenz einer Mündungsknotenfläche eine Selbstverständlichkeit und Gegebenheit. Es ist bedeutsam, daß auch er die Frage nach der Entstehung dieser Knotenfläche gar nicht ins Auge gefaßt hat, vielmehr der Überzeugung Ausdruck verlieh: Der Vorgang sei physikalisch vollkommen klar und von ihm mathematisch im wesentlichen erfaßt, ohne daß es mehr nötig sei irgend eine Hypothese zu machen (Ges. Werke I, S. 307—308, 1859). Wir erkennen dagegen jetzt folgendes: Seine Auffassung und mathematische Beschreibung stützte sich auf den bösen Punkt einer Reflexion in einem stetigen Mittel; sie war im Grunde unklar und unwahr. Er machte folgende Haupthypothesen: 1. daß der Wellenvorgang in Luft das wesentliche sei; 2. daß die Wandung starr sei; 3. daß an der äußersten Knotenfläche, derjenigen der Mündung, Reflexion der auslaufenden Wellen erfolge; 4. daß es außer den Knotenflächen im Binnenraum und an der Mündung keine Knotenflächen gebe; der Beweis hierfür liegt im Ansatz $\Delta \Phi \cong 0$ im Mündungsgebiet und dem Ansatz einer Kugelwelle in der Ferne. Auf Grund dieser vier wesentlichen und charakteristischen Hypothesen erreichte Helmholtz eine Verfeinerung der bereits vorhandenen Elementartheorie, welche die drei ersten Hypothesen mit ihr gemeinsam hatte, indem es ihm gelang den stehenden Wellenzustand im Binnenraum mit der fortlaufenden Kugelwelle in der Ferne mathematisch zu verknüpfen. Sein Rechnungsgang erlaubte die Ausstülpung der Mündungsknotenfläche zu bestimmen, welche fiktive Fläche die Elementartheorie in der Mündungsebene liegend annehmen mußte.

Von den vier Hypothesen sind nun nachweislich drei physikalisch unhaltbar; einzig die Starrheit der Wände mag bei hochelastischen Eigentönern als erste Annäherung zulässig sein. Die Dinge liegen, selbst diese Annäherung zugelassen, doch wesentlich anders als Helmholtz sie sich vorstellte und sie für klar und in den Hauptzügen für unumstößlich hielt. Wir wundern uns deshalb nicht, daß Helmholtz sogar bei hochelastischen und gut schalleitenden Wandungen

und schon zur damaligen Zeit unerklärliche Abweichungen feststellen mußte. Die Versuche von Zamminer (ebenda S. 383—384, 1863) zeigten, „daß der Unterschied zwischen der wahren und reduzierten Länge bei engen Röhren merklich größer war als die Theorie erwarten ließ, und gerade bei solchen hätte man die beste Übereinstimmung erwarten dürfen“. — „Auch hätte der Theorie nach die Resonanz desto stärker sein sollen, je enger die Röhre, weil die Reflexion der Welle an den offenen Enden desto vollständiger ist, je enger sie sind. Dagegen zeigte die Erfahrung, daß enge Röhren, namentlich für tiefe Töne, schlecht resonieren“. Die Unterschiede rühren sicher nicht vom Fehlen der seitlich unbegrenzten Röhrenberandung her, die er voraussetzen mußte, um die Rechnung überhaupt bewältigen zu können. Helmholtz suchte sie denn auch anderswo, nämlich in der Vernachlässigung der Zähigkeit der Luft. Dieser Einfluß ist gewiß da, aber nicht entscheidend groß, wie wir a. a. O. dartun werden. Für die Tonhöhe ist er sicherlich gering, da hierfür die Wellenflanken in der hochelastischen Wandung viel wichtiger sind und diese auch ohne Zähigkeit der Luft bestehen können.

Wie kommt es nun aber, daß trotz physikalisch unhaltbarer Grundlagen die Aussagen der beiden Vulgärtheorien über die Tonhöhen ziemlich zutreffen, wenn die Pfeifen zylindrisch, gerade und stetig sowie die Querschnittsabmessungen klein sind gegen die Länge? Eine leidliche Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung hinsichtlich der Tonhöhen ist allemal zu erwarten, wenn die Wandung in Dichte und elastischen Eigenschaften sich stark und günstig unterscheidet von denen der Luft. Denn dann ist die Gebundenheit der Wellen und ihrer Energie groß, ihre Verlöschung verhältnismäßig gering, und als Folge die Ausbildung stehender Wellenzustände leicht und gut. Damit ist nicht nur eine geringere Dämpfung der Wellen verbunden, sondern auch scharfe Knotenflächen an den Rändern. Außerdem sind dann die Wellenflanken in der gut schalleitenden Wandung die wichtigeren und die Normalverrückungen klein gegen die Tangentialverrückungen. Obgleich nun der Wellenvorgang in der Luft der weniger bestimmende ist, so kann insbesondere der in der Binnenluft dazu dienen, die Tonhöhe leidlich gut zu vermitteln, wenn Verbreiterungen und Verengerungen der Wellen in ihr nicht vor sich gehen können. Denn dann sind auch hier die Verrückungen hauptsächlich tangential und die Wellenflanken ziemlich eben. Aber man muß hier die Wellen ganz unphysikalisch an Knotenflächen der Öffnungen reflektieren lassen, oder, anders ausgedrückt, man muß so rechnen, als ob sie an Mündungsknotenflächen zurückgeworfen würden.

Das ist die Denk- und Rechenweise der Elementartheorie und etwas verfeinert auch die von Helmholtz. Statt dessen könnte man lediglich die Wellenflanken in der Wandung ins Auge fassen und diese Wellen an den Rändern reflektieren lassen. Das wäre zwar ebenfalls unphysikalisch gedacht, würde aber zu den gleichen, bei nichtzyklischen und gebogenen stetigen Röhren vermutlich zu besseren Ergebnissen führen. Sind die Wandungen der Resonatoren schlecht schalleitend, haben sie stark veränderliche Querschnitte oder sogar keine Höhlungen, dann geht die Beschreibung dieser Vulgärtheorien in ein Versagen über.

Helmholtz wußte schon damals sehr wohl, daß die Wandung von Einfluß auf die Tonhöhe ist. Das geht aus seiner Kritik der Untersuchungen von Wertheim hervor, der mit Flüssigkeit gefüllte Orgelpfeifen zum Tönen brachte. Da heißt es: „Schon bei Luftschwingungen erniedrigt sich der Ton der Pfeife, wenn sie aus Holz gefertigt ist, und noch mehr, wenn ein Teil der Wand durch eine nachgiebigere Substanz, z. B. Pergament, ersetzt wird, und etwas Ähnliches muß bei Wasserschwingungen in Messingrohren vorkommen. Jedoch kann dieser Einfluß nicht von der Art der Röhre unabhängig sein, er muß proportional sein ihrem Radius, umgekehrt proportional ihrer Wanddicke und ihrem Elastizitätskoeffizienten.“ Aus dieser Angabe, die das Resultat einer späteren theoretischen Arbeit von Korteweg vorwegnimmt, ist aber ersichtlich, daß ihm nur die radiale, periodische Dehnung von Wand und Flüssigkeit vorschwebt und ihr Einfluß auf die Wellenfortpflanzung in der Flüssigkeit. Würden er und sein Nachfolger Korteweg die Longitudinalwelle in der Wandung als Wellenflanke einer neuen Art von Ausbreitung erkannt haben, so wären sie folgerecht zu der Erkenntnis gekommen, daß die geschlossene *U*-Fläche der Sitz der Tonbildung ist.

Nunmehr erscheint fast überflüssig zu betonen, daß die ange-deutete Erklärung der Tonbildung durch bisher unerkannte gebundene Wellen nicht eine dritte Annäherung an die Wirklichkeit bedeutet, indem die Elementartheorie eine erste und die von Helmholtz eine zweite Annäherung abgeben. Sie, die keiner Annahme bedarf, unterscheidet sich scharf und wesentlich von den genannten. Jene sind mathematische Beschreibungen auf Grund von Annahmen, die bei Licht besehen physikalisch unhaltbar sind; einzig die Annahme starrer Wände kann bei hochelastischen Eigentönern als Annäherung bezeichnet werden. Will man die ganze Tiefe der Kluft zwischen jenen und der hier nur angedeuteten Theorie ermessen, so muß man sich in das Gebiet der Tonanregung vertiefen, wo man jene völlig hilflos antreffen wird.

Gießen, Juli 1921.

Über Streuung der γ -Strahlen des RaC.

Von Joh. Neukirchen in Bonn.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juni 1921.)

1. Absorption und Streuung der γ -Strahlen. Beim Durchgang von γ -Strahlen durch Materie wird ein Teil der auffallenden Intensität absorbiert (Transformation in Wärme, Elektronenstrahlung und Fluoreszenzstrahlung), ein Teil gestreut und ein Teil unverändert durchgelassen. Ist die auffallende Strahlung homogen, d. h. besitzt sie nur eine Wellenlänge, so läßt sich die Intensität der durchgelassenen Strahlung bestimmen mittels zweier für jede Wellenlänge und jede Substanz charakteristischen Zahlen μ und σ , des Absorptionskoeffizienten und Streukoeffizienten, durch das Exponentialgesetz

$$J_d = J_0 e^{-(\mu + \sigma)d},$$

wo J_d die Intensität der durch die Schichtdicke d durchgelassenen Strahlung und J_0 die Intensität der auffallenden Strahlung ist. Man bezeichnet $\mu + \sigma$ auch mit dem einzigen Buchstaben μ als den Gesamtschwächungskoeffizienten. Dieser läßt sich experimentell dadurch bestimmen, daß man in den Gang eines Strahlenbündels von geringem Querschnitt die zu untersuchende Substanz in Plattenform bringt und in einiger Distanz in der Verlängerung der Primärstrahlenrichtung eine Ionisationskammer mit einer Stirnwand aufstellt, die nicht größer ist als der Querschnitt des Bündels. Entsprechend dem kleinen Raumwinkel Durchstoßpunkt im Absorber—Stirnwand der Ionisationskammer erhält man so ein Minimum von Streustrahlen im Meßgefäß. Der so gemessene Ionisationsstrom J_d in willkürlichen Einheiten im Verhältnis zu dem Ionisationsstrom J_0 im Falle, wo der Absorber aus dem Strahlengang entfernt ist, stellt den Ausdruck $e^{-\mu d}$ dar, aus dem sich der Gesamtschwächungskoeffizient μ berechnen läßt.

Der Gesamtschwächungskoeffizient für λ -Strahlen in verschiedenen Substanzen ist von K. W. F. Kohlrausch¹⁾ mit großer Genauigkeit bestimmt worden. Die Versuchsanordnung ist im Prinzip bereits angegeben. Kohlrausch bestimmt die Gesamtschwächungskoeffizienten für die beiden harten Strahlungskomponenten des RaC, da nur diese wegen ihrer relativ großen Intensität besonderes Interesse verdienen. Diese Gesamtschwächungskoeffizienten sind ihrem Betrage

¹⁾ Wien. Sitz.-Ber. 126 [2 a], 441, 683, 705, 887.

nach die größten, die bisher gefunden wurden, da eben die gestreuten Strahlen so weit wie möglich von der Messung ausgeschlossen wurden. Ob mit einer weiteren Querschnittsverringerung des primären Bündels eine praktisch wahrnehmbare Vergrößerung des Gesamtschwächungskoeffizienten eintritt, ist von Kohlrausch nicht untersucht worden. Daß eine wahrnehmbare Vergrößerung nicht eintritt, ist für die vorliegende Arbeit eine wichtige Voraussetzung.

Kennt man den Gesamtschwächungskoeffizienten, so kann man ohne weiteres den Absorptionskoeffizienten, auch „wahrer Absorptionskoeffizient“ genannt, finden, wenn man den Streukoeffizienten kennt oder umgekehrt, da ja nach Definition $\mu = \bar{\mu} + \sigma$.

Unter der Streustrahlung versteht man streng die aus der Ursprungsrichtung abgelenkte Primärstrahlung. Sie ist also von der gleichen Härte wie die Primärstrahlen im Gegensatz zu den Fluoreszenzstrahlen, die stets weicher sind. Eine weitere besondere Eigenschaft der Streustrahlung ist ihre ungleichmäßige Verteilung um den Absorber, und zwar derart, daß das Intensitätsmaximum in der Primärstrahlenrichtung liegt und das Minimum in entgegengesetzter Richtung wiederum im Gegensatz zur Fluoreszenzstrahlung. Die Verteilung ist dabei von der Härte abhängig. Außerdem ist die Streustrahlung polarisiert. Mit dieser kurzen Charakterisierung der Streustrahlung mag es hier genügen, da in dieser Arbeit von den besonderen Eigenschaften kein Gebrauch gemacht wird. Es handelt sich hier vielmehr nur um die Bestimmung des Gesamtbetrages der gestreuten Intensität und damit letzten Endes um die Bestimmung von σ .

2. Allgemeines Verfahren zur Bestimmung des Streukoeffizienten. Die folgenden Überlegungen liefern eine rein experimentelle Methode zur Bestimmung des Streukoeffizienten ohne irgendwelche Voraussetzungen über den Mechanismus und die räumliche Verteilung des Streuvorganges.

Man kann ganz allgemein den Streukoeffizienten einer Substanz dadurch bestimmen, daß man den Meßapparat in das Innere eines ausgedehnten Absorbers bringt und auf ihn die Strahlung auffallen läßt, oder auch den Strahler in den Absorber bringt und die Intensität der Strahlung an der Oberfläche mißt. Läßt man nun den Körper immer kleiner werden bis zur Grenzschichtdicke, die nun gewissermaßen wie eine Haut um den Meßapparat bzw. um das Behältnis der Strahlenquelle sich legt, so gestattet die funktionale Änderung der Intensitätsverhältnisse die Bestimmung des Streukoeffizienten. Die Kenntnis des Gesamtschwächungskoeffizienten, wie er etwa von Kohlrausch für die γ -Strahlen gemessen ist, wird dabei vorausgesetzt.

Diese etwas allgemein gehaltene Ausführung wird im folgenden verständlich, wo der einfache Fall behandelt wird, daß sich die Strahlenquelle im Mittelpunkt einer absorbierenden und streuenden Kugel von der Dicke d befindet. Die vom Zentrum der Kugel ausgehenden γ -Strahlen werden von der in der Kugel befindlichen Substanz zum Teil absorbiert im Sinne der wahren Absorption und zum Teil gestreut. Die Streustrahlen dringen alle nach außen, werden aber je nach der durchlaufenen Schichtdicke in verschiedenem Maße geschwächt. Blieben die Streustrahlen im Innern der Kugel, so wäre das Intensitätsverhältnis bei gefüllter und leerer Kugel $\frac{J_d}{J_0} = e^{-\mu d}$.



Fig. 1.

In Wirklichkeit empfängt jeder Punkt des Außenraumes noch einen Streustrahlenzusatz, der natürlich noch von der Kugelschichtdicke d abhängig ist. Bezeichnet man mit $f(d)$ den Bruchteil der durchgedrungenen Primärstrahlung $J_0 e^{-\mu d}$, der als Streuzusatz in Frage kommt, so ergibt sich für die wirkliche gemessene Intensität hinter der Schichtdicke d

$$J_d = J_0 e^{-\mu d} + f(d) J_0 e^{-\mu d}$$

oder

$$J_d = J_0 e^{-\mu d} [1 + f(d)].$$

Setzen wir diesen Ausdruck gleich einer Exponentialfunktion $J_0 e^{-\tau d}$, so erhält man

$$e^{-\tau d} = e^{-\mu d} [1 + f(d)]. \quad (\text{I})$$

τ ist im allgemeinen eine Funktion von d , nur dann nicht, wenn $1 + f(d)$ selbst wieder eine Exponentialfunktion mit d als Faktor im Exponenten ist. Allgemein ist also

$$\tau = \mu - \frac{1}{d} \log \text{nat} [1 + f(d)]. \quad (\text{II})$$

Um die Bedeutung von τ zu erkennen, machen wir folgende Überlegung. Die Kugelschicht sei auf einen Atomdurchmesser zusammengeschrumpft, so daß wir also eine mit einer Atomlage belegte Kugeloberfläche A haben.

In O befinde sich der Strahler und in P werden die Intensitätsmessungen gemacht. Die Schwächung des direkten Strahles OP erfolgt im Sinne einer Gesamtschwächung, da die von ihm in S erregte Streustrahlung nicht nach P gelangt. Denken wir uns nun, daß bei festgehaltenem P OS um O rotiere, so dreht sich das Sekundärstrahlenbüschel S auf dem Kreise herum und überstreicht hierbei mit jedem Strahle einmal den Punkt P . Läßt man nun die ganze Figur

um OP als Achse rotieren, wobei für jeden Meridian die obige Drehung vollständig ausgeführt wird, so überstreicht das räumliche Bündel S mit jedem seiner Strahlen den Punkt P einmal. Da aber die Kugel bereits überall mit Atomen besetzt ist, so empfängt P die ganze von S ausgehende Sekundärstrahlung von der Kugeloberfläche in unverändertem Betrage. Jedes Atom der Kugeloberfläche vertritt also S für eine bestimmte Richtung. Natürlich gilt das nur unter der Voraussetzung, daß P weit genug von O entfernt ist, so daß Entfernungsunterschiede der einzelnen Atome verschwinden gegen OP . Es möge hier sogleich der Einwand zurückgewiesen werden, daß die von der hinteren Kugelhälfte ausgesandte Streustrahlung die vordere Kugelschicht durchdringen muß und damit in geringerer Intensität in P ankommt, als die von der vorderen Hälfte ausgesandte. Das Bedenken erledigt sich, wenn man das Schwächungsverhältnis für eine dünne Schicht berechnet. Setzt man in den Ausdruck $e^{-\mu d}$ für μ den Wert 0,5 der am stärksten absorbierenden Substanz Blei und für $d = 0,01$ cm ein, so erhält man $e^{-0,005} > 0,995$. Der Fehler beträgt also weniger als 0,5 Proz. Der Fehler verschwindet, wenn man für d einen Betrag von der Größenordnung der Atomdurchmesser einsetzt.

Also außer der direkten geschwächten Strahlung messen wir in P noch die gesamte unverminderte Sekundärstrahlung. Die Absorption in der Atomschichtdicke ist also eine wahre Absorption, bestimmt durch das Schwächungsverhältnis $e^{-\bar{\mu} d}$. Für endliche Dicken war das Verhältnis gegeben durch Formel (I). Geht man in dieser zur Grenzdicke des Atomdurchmessers über, so wird

$$e^{-\bar{\mu} d} = e^{-\tau d},$$

wo, wie schon erwähnt, $\bar{\mu}$ den wahren Absorptionskoeffizienten darstellt.

Der Übergang zur Grenze des Atomdurchmessers bedeutet aber praktisch den Grenzübergang zur Null, weil jeder im Endlichen gelegene Grenzwert einer Funktion für $d = 0$ genügend genau approximiert ist für $d = \text{Atomdurchmesser}$. Zudem enthält die obige Deduktion keinerlei Voraussetzungen über den Mechanismus der Streuung, so daß also der kleinste Raumteil als streuendes Element angesehen werden kann, wie auch für die Exponentialgesetze die Kontinuität der Materie keine einschränkende Voraussetzung bildet.

Es ist also nach Gleichung (II)

$$\bar{\mu} = \lim_{d \rightarrow 0} \tau$$

oder
$$\bar{\mu} = \mu - \lim_{d \rightarrow 0} \frac{1}{d} \log \text{nat} [1 + f(d)].$$

Da nun

$$\mu = \bar{\mu} + \sigma$$

oder

$$\sigma = \mu - \bar{\mu}$$

ist, so erhalten wir endlich

$$\sigma = \lim_{d \rightarrow 0} \frac{1}{d} \log \text{nat} [1 + f(d)]. \quad (\text{III})$$

Über diesen Grenzwert läßt sich nun allgemein nichts aussagen, wenn man auch sagen kann, daß $f(d)$ für $d = 0$ auch Null wird. Gemäß der Definition ist ja $f(d)$ der Bruchteil der durchdrungenen Primärstrahlung, der als Streuzusatz in Frage kommt. Es ist also, wenn man mit S den Streuzusatz bezeichnet,

$$f(d) = \frac{S}{J_0 e^{-\mu d}}.$$

Da S mit d gegen Null konvergiert, so gilt das auch für $f(d)$.

Damit wird der Ausdruck $\frac{1}{d} \log \text{nat} [1 + f(d)]$ für $d = 0$ unbestimmt.

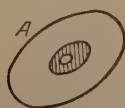
Die weitere Behandlung dieses Ausdrucks nach den Regeln der Differentialrechnung ergibt

$$\sigma = \lim_{d \rightarrow 0} \frac{f'(d)}{1 + f(d)},$$

also endlich

$$\sigma = f'(0).$$

Der Streukoeffizient ist also gleich dem Tangens des Neigungswinkels der Tangente im Punkte 0 an die Kurve $f(d)$.



x P -

Fig. 2.

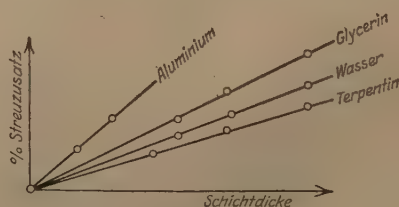


Fig. 3.

Es kommt also nur auf die Kenntnis der Funktion $f(d)$ an in einer kleinen Umgebung des Nullpunktes.

Diese für die Kugel durchgeführte Überlegung läßt sich ohne weiteres auf den allgemeineren Fall übertragen, wo der Körper in seiner Grenzsichtdicke A gerade über einer Fläche gleicher Intensität der Strahlenquelle O ausgebreitet liegt. Die Intensität wird dann wieder etwa in P gemessen. Sämtliche streuende Elemente von A liefern wieder nur für je eine Richtung Intensität nach P .

Experimentell handelt es sich also lediglich um die Bestimmung von $f(d)$ für einen Körper, dessen überall gleiche Schalendicke zur Grenze Null übergeführt wird. Von der besonderen Wahl des Körpers wird es abhängen, durch wieviel Punkte $f(d)$ genau genug bestimmt ist.

3. Spezielle Versuchsanordnung. Es war von vornherein wahrscheinlich, daß $f(d)$ bei Anwendung einer Kugel mit zentral eingebrachter Strahlenquelle besonders einfach sich gestaltet, wegen der allseitigen Symmetrie. Deshalb wurden die Messungen durchgeführt für Kugeln aus Wasser, Aluminium, Glycerin und Terpentin. Die Verwendung von Aluminium gestattet einen Vergleich mit der Methode von Ishino, wie im letzten Abschnitt gezeigt wird. Es wurden nur leichtatomige Substanzen genommen, um eine etwaige störende Fluoreszenzstrahlung auszuschließen. Die Flüssigkeiten wurden in Kugeln von verschiedenem Durchmesser aus Celluloid, Pappe oder Aluminiumblech gefüllt und so zur Messung verwandt. In Ermangelung massiver Aluminiumkugeln wurde chemisch reines Aluminiumpulver in Hohlkugeln gepreßt, wobei die Schichtdicken auf massives Aluminium umgerechnet wurden.

Als Strahlenquelle diente ein Radium-Bariumchloridpräparat mit einem Gehalt von 0,246 mg Radiumelement, das zur vollständigen Abschirmung der primären β -Strahlen in einen 2,6 mm starken Bleimantel gehüllt war. Dieser Mantel bildete eine Kugel von 17 mm äußerem Durchmesser, deren Inneres vollständig von dem Radiumpräparat ausgefüllt war. Es ist hier der Ort, einiges über die Zusammensetzung der Strahlung zu sagen. Die γ -Strahlung des Radiums ist von Rutherford und da Andrade in eine große Zahl von homogenen Einzelstrahlungen spektral zerlegt worden. Es ist natürlich ausgeschlossen, durch Zerlegen der Absorptionskurven in einzelne Exponentialfunktionen die einzelnen Komponenten wiederzufinden. So genügte nach Kohlrausch die Zerlegung in zwei Komponenten mit je einem bestimmten Absorptionskoeffizienten, die dem RaC angehören, wenn man die weicherer Teile der anderen Zerfallsprodukte wegfiltet. In der hier benutzten Versuchsanordnung liefert die dritthärteste γ -Strahlung nur noch 1,2 Proz. der gesamten Intensität der beiden härtesten Komponenten. Sie wurde daher vernachlässigt. Was die Intensitätsmessung anbetrifft, so ist es unmöglich, sie in einem Punkte auszuführen, da bei den ionometrischen Messungen stets größere Räume erforderlich sind. Ja, je schwächer das Präparat ist, um so größer muß das Ionisationsgefäß sein. Hier zeigt sich nun ein bemerkenswerter Vorteil des kugelförmigen Absorbers. Die ganze nach außen tretende Strahlung muß die gleiche Schichtdicke durchdringen.

Infolgedessen kommt für jeden Punkt des Innern der ausgedehnten Ionisationskammer überall das gleiche Schwächungsverhältnis in Betracht. Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit einer Ionisationskammer gemacht, die zugleich Elektroskop war. Sie bildete einen parallelepipedischen Raum mit den Maßen $9 \times 15,6 \times 17,2$ cm. Das Material war innen graphitiertes Buchenholz von 0,5 cm Wandstärke. Auf der $9 \times 15,6$ cm Fläche, die zum Strahlendurchlaß benutzt wurde, lag eine Bleiplatte von 2,5 mm Stärke zur Abschirmung der sekundären β -Strahlung des Absorbers. Inmitten der Kammer befand sich der Blättchenhalter des einseitigen Goldblattelektroskops. Abgelesen wurden die Durchgangszeiten des Goldblattes durch konstante Teilstriche der Mikrometerskala eines etwa 20fach vergrößernden Mikroskops mittels einer Stoppuhr. Das Blattsystem wurde mit einer geriebenen Hartgummistange aufgeladen, wobei das Potential des Systems etwa 1000 Volt betrug, so daß bei der geringen Stärke des Präparates auch auf den längsten Feldlinien die Sättigungsfeldstärke erreicht war. Die kugelförmigen Absorber, in deren Zentrum das Radiumpräparat sich befand, berührten die Stirnfläche der Ionisationskammer unmittelbar.

Die Messungen wurden in der Weise ausgeführt, daß zunächst die Entladungszeit bei leerer Kugel mit aufgehängtem Präparat ermittelt wurde, dann die Entladungszeit bei der mit der zu untersuchenden Substanz gefüllten Kugel, während die Bedingungen im übrigen unverändert blieben. Die natürliche Ionisation in Abzug gebracht, erhielt man so in den Quotienten der reziproken gemessenen Zeiten die Intensitätsverhältnisse der Strahlung vor und nach dem Durchgang durch die Absorberschicht.

4. Ergebnisse. In der nächsten Tabelle sind die gefundenen Werte für die Intensitätsverhältnisse niedergelegt mit den zugehörigen Schichtdicken. Die Intensitätsverhältnisse sind aus durchschnittlich 50 Einzelmessungen gemittelt.

Wasser	$\left\{ \begin{array}{l} 2,95 \text{ cm} \\ 1,1190 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4,00 \text{ cm} \\ 1,1611 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5,50 \text{ cm} \\ 1,2801 \end{array} \right.$
Aluminium	$\left\{ \begin{array}{l} 0,948 \text{ cm} \\ 1,0857 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,615 \text{ cm} \\ 1,1466 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,659 \text{ cm} \\ 1,1544 \end{array} \right.$
Glycerin	$\left\{ \begin{array}{l} 2,95 \text{ cm} \\ 1,1325 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,9 \text{ cm} \\ 1,1681 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5,5 \text{ cm} \\ 1,2636 \end{array} \right.$
Terpentin	$\left\{ \begin{array}{l} 2,45 \text{ cm} \\ 1,0772 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,9 \text{ cm} \\ 1,1218 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 5,5 \text{ cm} \\ 1,1830 \end{array} \right.$

Für Aluminium waren die beiden größten Absorber nur Halbkugeln. Aus einer Reihe von Versuchen ging nämlich mit Sicherheit hervor, daß die von der oberen Halbkugel rückwärts gestreute Strahlung

durch die untere Halbkugel hindurch keine Wirkung mehr hatte, die sich hätte nachweisen lassen können. Das bedeutet, daß der Betrag der nach rückwärts gestreuten Strahlung gegen die nach vorn gestreute Strahlung vernachlässigt werden kann. So konnte auch Ishino¹⁾ eine nach rückwärts gestreute Strahlung im Verhältnis zu der nach vorn gestreuten nicht nachweisen. Wegen der bequemer Arbeitsweise wurden aber für die anderen Substanzen die Vollkugeln beibehalten.

Mit Hilfe der Gesamtschwächungskoeffizienten von Kohlrausch lassen sich nun in den gemessenen Intensitätsverhältnissen zwei Effekte trennen. Zunächst tritt für jeden Punkt der Ionisationskammer eine Schwächung der primären Strahlungsintensität ein in dem Betrage, wie er sich durch die Absorptionskoeffizienten von Kohlrausch berechnen läßt. Dabei ist die Inhomogenität zu berücksichtigen nach dem Komponentenansatz

$$J_0 e^{-\mu d} = J_0 \left(\frac{4}{7} e^{-\mu_1 d} + \frac{3}{7} e^{-\mu_2 d} \right).$$

Hier ist μ der Gesamtschwächungskoeffizient des Gemisches, μ_1 und μ_2 die Gesamtschwächungskoeffizienten der beiden Komponenten und 8:6 ihr Intensitätsverhältnis. Die Gesamtschwächung der Primärstrahlung wird in verschiedenem Maße kompensiert je nach der durchstrahlten Schichtdicke durch den Zusatz der von den einzelnen Punkten der absorbierenden Kugel herrührenden Streustrahlung. Wir können also folgendermaßen schreiben:

$$\frac{J_0}{J_d} = \frac{J_0}{J_0 e^{-\mu d} + S}.$$

Hier bedeutet J_0 die ungeschwächte Intensität, J_d die wirklich gemessene Intensität nach dem Durchgang durch den Absorber, μ den Absorptionskoeffizienten des inhomogenen primären Gemisches für die Schichtdicke d und S die Streuzusatzintensität. Für das gemessene Intensitätsverhältnis $\frac{J_0}{J_k} = k$ erhält man nach einer einfachen Umformung

$$k = \frac{e^{\mu d}}{1 + \frac{S}{J_0 e^{-\mu d}}}.$$

$\frac{S}{J_0 e^{-\mu d}}$ ist aber die im dritten Abschnitt definierte Funktion $f(d)$. Somit ergibt sich für $f(d)$

$$f(d) = \frac{e^{-\mu d} - k}{k}.$$

¹⁾ Phil. Mag. 33, 129, 1917.

Da μ aus den Messungen von Kohlrausch und k aus den Messungen dieser Arbeit bekannt sind, so ist damit $f(d)$ für diejenigen Werte von d bekannt, für die k gefunden ist.

Die numerischen Daten finden sich in den vier folgenden Tabellen, wo d die Schichtdicke, μ den zugehörigen Gesamtschwächungskoeffizienten, k das gemessene Intensitätsverhältnis und $f(d)$ das Ergebnis des obigen Ausdrucks darstellen.

Wasser.

	1.	2.	3.
d	2,95 cm	4,00 cm	5,50 cm
μ	0,0735	0,0732	0,0730
k	1,1190	1,1611	1,2301
$f(d)$	0,1101	0,1542	0,2146

Aluminium.

	1.	2.	3.
d	0,948 cm	1,615 cm	1,659 cm
μ	0,1689	0,1683	0,1683
k	1,0857	1,1466	1,1544
$f(d)$	0,0810	0,1439	0,1447

Glycerin.

	1.	2.	3.
d	2,95 cm	3,90 cm	5,50 cm
μ	0,0878	0,0875	0,0870
k	1,1325	1,1681	1,2636
$f(d)$	0,1431	0,2044	0,2773

Terpentin.

	1.	2.	3.
d	2,45 cm	3,90 cm	5,50 cm
μ	0,0601	0,0596	0,0592
k	1,0772	1,1218	1,1830
$f(d)$	0,0754	0,1248	0,1707

Multipliziert man $f(d)$ mit 100, so erhält man den Streuzusatz in Prozenten der geschwächten Primärstrahlung. In Abhängigkeit von der Schichtdicke ergibt sich somit graphisch Fig. 3.

Es handelt sich also offensichtlich in allen Fällen um lineare Funktionen von der Form $f(d) = s \cdot d$, wo s eine für das Absorbermaterial charakteristische Konstante ist. Der Streuzusatz ist also bei der Kugel der Schichtdicke proportional. Es ist dabei wohl zu be-

denken, daß definitionsgemäß der Streuzusatz den Bruchteil der gesamt geschwächten Strahlung bedeutet, der mit ihr zusammen die ganze durchdrungene Strahlung ausmacht. Die Kurven stehen in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß bei der Schichtdicke 0 der Streuzusatz 0 Proz. beträgt. Die einfache Linearität ist für die vorliegende Arbeit von großer Wichtigkeit. Da, wie bereits mitgeteilt, die Ableitung im Nullpunkt den Streukoeffizienten in seinem Betrage darstellt, so hätte im Falle einer komplizierten Funktion der Verlauf in der Nachbarschaft des Nullpunktes. experimentell genau bestimmt werden müssen, was technisch große Schwierigkeiten verursacht wegen des größeren Einflusses der Fehlerquellen. Der Streukoeffizient ist also durch den Tangens des Neigungswinkels der Geraden gegeben. Die numerischen Werte, wie sie sich nach der Fehlerausgleichung ergaben, sind im folgenden mit den mittleren Fehlern zusammengestellt:

Wasser	$\sigma = 0,0383 \pm 0,0005$
Aluminium	$\sigma = 0,0872 \pm 0,0011$
Glycerin	$\sigma = 0,0504 \pm 0,0011$
Terpentin	$\sigma = 0,0306 \pm 0,0004$

Dividiert man durch die Dichte, so erhält man die in der Literatur üblichen Massenstreukoeffizienten:

Wasser	$\frac{\sigma}{\rho} = 0,0383 \pm 0,0005$
Aluminium	$\frac{\sigma}{\rho} = 0,0323 \pm 0,0004$
Glycerin	$\frac{\sigma}{\rho} = 0,0406 \pm 0,0009$
Terpentin	$\frac{\sigma}{\rho} = 0,0352 \pm 0,0005$

5. Vergleichende Kritik zu den Messungen von Ishino. Ein Vergleich der Meßergebnisse ist nur mit denen von Ishino sinnvoll, da nur dessen Verfahren, das sich bei Messungen an Platten ebenfalls eines Grenzübergangs zu 0 bedient, ebenfalls rein experimentell und deshalb methodisch einwandfrei ist. Leider ist der Vergleich nur an Aluminium möglich. Ishino findet $\frac{\sigma}{\rho}$ (Aluminium) = 0,0396, wenn er die Rückwärtsstreuung vernachlässigt. In seiner Versuchsanordnung war diese nicht meßbar. Aus Verteilungsmessungen von Florance und Gray ergänzte Ishino den Wert zu 0,045. Jedenfalls also ist dieser Wert bedeutend größer als der in dieser Arbeit gefundene 0,0323. Eine Kritik dieses widersprechenden Ergebnisses ist ohne weiteres nicht möglich, da sich diese nur auf das Meßverfahren der Streustrahlung beziehen soll. Die Bestimmung des Streukoeffizienten

setzt nämlich die Bestimmung des Gesamtschwächungskoeffizienten voraus, und gerade diese letztere ist bei Ishino fehlerhaft. Bei dieser Messung beträgt der Winkel zwischen der Primärstrahlenrichtung und den äußersten Streustrahlen, die vom Durchstoßpunkt die Blende passieren und in das Ionisationsgefäß dringen, 5° , während er bei Kohlrausch 1° beträgt. Infolgedessen dringen durch die ungenügende Abschirmung zu viel Streustrahlen mit in das Ionisationsgefäß. Daher sind auch die gemessenen Gesamtschwächungskoeffizienten zu klein, wie die folgende Tabelle für zwei Schichtdicken zeigt:

	Ishino	Kohlrausch
1,63 cm	0,136	0,1683
2,94 "	0,140	0,1675

Merkwürdigerweise findet Ishino für die kleinste Schichtdicke 0,058 cm $\mu = 0,194$, wobei sich nach Kohlrausch $\mu = 0,1711$ ergibt. Hier ist also der Wert von Ishino größer. Das liegt aber sicherlich daran, daß bei ganz dünnen Schichten die Meßgenauigkeit sehr gering wird. Man findet μ aus der Gleichung

$$\mu = \frac{2,303}{d} \log \frac{J_0}{J_d}.$$

Die Änderung von μ mit dem Verhältnis $\frac{J_0}{J_d}$ ist gegeben durch

$$\frac{d\mu}{d\left(\frac{J_0}{J_d}\right)} = \frac{2,303}{d \cdot \frac{J_0}{J_d} \cdot 2,303} = \frac{1}{d \cdot \frac{J_0}{J_d}}.$$

Da nun für sehr dünne Schichten $\frac{J_0}{J_d}$ praktisch gleich 1 ist, so ergibt sich weiter für $d = 0,058$ cm

$$\frac{d\mu}{d\left(\frac{J_0}{J_d}\right)} = 17.$$

Das heißt der mittlere Fehler von μ ist 17mal so groß wie der mittlere Fehler von $\frac{J_0}{J_d}$. Diese starke Fehlersteigerung macht demnach eine Kritik an dem Werte $\mu = 0,194$ von Ishino überflüssig.

Ersetzen wir nun den Gesamtschwächungskoeffizienten von Ishino durch den aus den Gesamtschwächungskoeffizienten der beiden Strahlungskomponenten von Kohlrausch errechneten $\mu = 0,1711$, so erhält man, da $\bar{\mu} = 0,0895$ bei Ishino ist, $\sigma = 0,0816$ oder $\frac{\sigma}{\bar{\mu}} = 0,0302$,

also einen etwas kleineren Wert als den hier gefundenen. Für diesen Unterschied kann man zwei Fehler in der Anordnung Ishinos als Ursache angeben. Die Ionisationskammer hat die Form eines Würfels mit 10 cm Kantenlänge. Der Strahler liegt in der Mitte einer Seitenfläche direkt auf, so daß vom Zentrum des Strahlers aus der Ionisationsweg der Sekundärstrahlung, die um 90° abgelenkt wird, nur 5 cm beträgt gegenüber der um wenige Grade von der Ursprungsrichtung abgelenkten mit 10 cm Ionisationsweg. Da nun die Intensität der Sekundärstrahlung relativ zu der Intensität der Primärstrahlung bestimmt wird, der Ionisationsweg der Primärstrahlung aber 10 cm beträgt, so wird die um 90° abgelenkte Sekundärstrahlung nur zur Hälfte bestimmt. Infolgedessen wird also die Gesamtstreuung und damit der Streukoeffizient zu klein gemessen. Dieser Fehler in der Anordnung Ishinos läßt sich beseitigen durch eine halbkugelförmige Ionisationskammer um den Strahler als Zentrum. Ebenso führt zu einer Verkleinerung des Streukoeffizienten der folgende Fehler. Die von der bestrahlten Stelle des Absorbers ausgesandte Streustrahlung muß, bevor sie in das Ionisationsgefäß eindringt, verschiedene Wege in der Stirnwand der Ionisationskammer zurücklegen. Infolge der verschieden langen Absorptionswege ist auch die Schwächung der stärker abgelenkten Strahlung größer als die der weniger abgelenkten, insbesondere aber der Primärstrahlung. Auch hier kann man die Anordnung Ishinos vervollkommen durch eine zweite Halbkugel, die zu der anderen konzentrisch liegt und als vordere Begrenzungsfläche dient. Immerhin ist der Unterschied des hier gefundenen Wertes $\frac{\sigma}{\rho} = 0,0323$ und des verbesserten Wertes $\frac{\sigma}{\rho} = 0,0302$ nicht allzu bedeutend, wenn man bedenkt, daß beide auf ganz verschiedenen Wegen gefunden worden sind.

Die hier entwickelte Methode zur Streukoeffizientenbestimmung ist ohne weiteres für Röntgenstrahlen anwendbar, wenn man die Ionisationskammer in den Absorber und die Röntgenröhre in so große Entfernung bringt, daß die auffallenden Strahlen als parallel angenommen werden können. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut Bonn angefertigt. Für die Anregung zu der Untersuchung und ihre Förderung spreche ich Herrn Prof. Dr. Grebe meinen herzlichsten Dank aus, desgleichen Herrn Prof. Dr. Konen, als dem Leiter des Instituts.

Ein neues Verfahren zur Dämpfungsmessung mit elektrischen Schwingungen.

Von **Heinrich Pauli** in Berlin.

(Mitteilung aus dem Telegraphentechnischen Reichsamt.)

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juni 1921.)

Einleitung.

In einer anderen Mitteilung¹⁾ habe ich ein Verfahren angegeben, nach dem die Dämpfung eines elektrischen Schwingungskreises mit beliebigen Amplitudenmeßinstrumenten hinreichend genau bestimmt werden kann. Wenn nun die Aufgabe vorliegt, den Dämpfungsanteil r_L einer Spule bzw. ihren wirksamen Widerstand R_L zu ermitteln, so kann man die Spule mit einem praktisch verlustfreien Kondensator und einem Meßinstrument zu einem Kreise zusammensetzen, durch rein induktive Koppelung erregen und nach dem genannten Verfahren die Dämpfung r_2 des Kreises bestimmen. Dabei

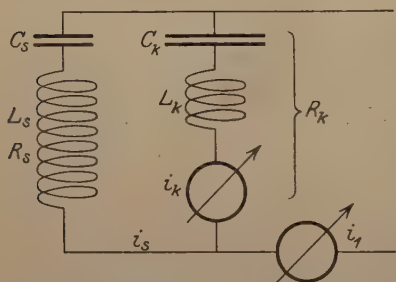


Fig. 1. Messung von Widerstand und Dämpfung des s-Zweiges.

tritt aber neben der Dämpfung der Spule noch die des Meßinstrumentes r_J auf: $r_2 = r_L + r_J$; letztere ist nun in den wenigsten Fällen hinreichend konstant, sondern vom Ausschlag abhängig. Will man die Änderung der Instrumentendämpfung berücksichtigen, so wird dadurch die Lösung der Aufgabe sehr erschwert. Einfacher ist in diesem Fall folgendes Verfahren, das sich im Aufbau

von dem ersten nur dadurch unterscheidet, daß das Meßinstrument des zweiten Kreises in den Koppelungsweig verlegt ist (s. Fig. 1, vgl. Fig. 1 a. a. O.).

I. Theorie des neuen Verfahrens.

a) Theorie der Widerstandsmessung. Für die Verzweigung des Stromes i_1 in den k - und s -Zweig gilt der Ansatz: $i_1 = i_k + i_s$ und

$$R_k i_k + L_k \frac{di_k}{dt} + \frac{1}{C_k} \int i_k dt = R_s i_s + L_s \frac{di_s}{dt} + \frac{1}{C_s} \int i_s dt.$$

¹⁾ ZS. f. Phys. 5, 376—386, 1921.

Bei Erzwingung ungedämpfter Schwingungen setzt man als Teilintegral $i_1 = \Im_1 e^{j\omega t}$, worin j die imaginäre Einheit, ω die Frequenz, t die Zeit und $\Im_1 = J_1 e^{j\varphi}$ als komplexer Faktor die Amplitude und Phase bezeichnen. Im „eingeschwungenen“ Zustand sind die durch das andere Teilintegral beschriebenen Vorgänge abgeklungen; es bleibt dann:

$$\Im_1 = \Im_s + \Im_k$$

$$\left(R_s + j\omega L_s + \frac{1}{j\omega C_s}\right) \Im_s = \left(R_k + j\omega L_k + \frac{1}{j\omega C_k}\right) \Im_k.$$

Bei dem zu entwickelnden Verfahren werden nun nur die Amplituden J_1 und J_k der Ströme \Im_1 und \Im_k beobachtet. Wir ersetzen daher \Im_s durch $\Im_1 - \Im_k$, ordnen und bilden die Amplituden (absoluten Beträge):

$$\left[R_s^2 + \left(\omega L_s - \frac{1}{\omega C_s}\right)^2\right] J_1^2$$

$$= \left[(R_s + R_k)^2 + \left(\omega L_s - \frac{1}{\omega C_s} + \omega L_k - \frac{1}{\omega C_k}\right)^2\right] J_k^2. \quad (1)$$

Wenn in dieser Gleichung $\omega L_s = \frac{1}{\omega C_s}$ wird, ohne daß zugleich $\omega L_k - \frac{1}{\omega C_k}$ verschwindet, dann hat das Verhältnis $J_k:J_1$ ein Minimum. Dieses Minimum läßt sich experimentell leicht feststellen und es gilt dann:

$$R_s^2 J_1^2 = \left[(R_s + R_k)^2 + \left(\omega L_k - \frac{1}{\omega C_k}\right)^2\right] J_k^2, \text{ abgekürzt } = S^2 \cdot J_k^2. \quad (2)$$

Vergrößert man jetzt das gesuchte $R_s = R_x$ durch Zusatzwiderstände R_z , so gilt unter der Voraussetzung, daß die Änderung von R_s in dem Scheinwiderstand S vernachlässigt werden kann, die einfache Beziehung:

$$R_s = R_x + R_z \sim \frac{J_k}{J_1}. \quad (3)$$

Dieser rechnerische Zusammenhang ist derselbe, wie bei dem in der anderen Veröffentlichung beschriebenen „erweiterten Lindemannschen Verfahren“. Entsprechend läßt sich auch hierauf eine Widerstandsmessung gründen, die weiter unten praktisch beschrieben werden soll. Im Fall der Spulenmessung ist $R_L = R_x$ und die Dämpfung nach Definition

$$r_L = \frac{R_s}{\omega L_s} = \omega C_s R_s.$$

Die geforderte Voraussetzung läßt sich auf verschiedene Weise erfüllen: Man kann den k -Zweig a) vorwiegend kapazitiv nehmen

($L_k \rightarrow 0$) und $(R_s + R_k)^2$ klein gegen $\frac{1}{\omega^2 C_k^2}$ halten, oder b) vorwiegend induktiv nehmen ($C_k \rightarrow \infty$) und $(R_s + R_k)^2$ klein gegen $\omega^2 L_k^2$ halten (man beachte dabei, daß zu der Selbstinduktion L_k keine merkliche Gegeninduktion kommen darf, Gegeninduktion ist bei diesem Verfahren unbrauchbar), c) als reinen Widerstand nehmen ($L_k = 0$, $C_k = \infty$) und entweder R_s klein gegen R_k halten oder dafür sorgen, daß $R_s + R_k$ konstant bleibt¹⁾. d) Der Fall c) zeigt deutlich, daß man den k -Zweig einfach als Spannungsmesser auffassen kann in der Art, wie die meisten Gleichspannungsmesser aus einem Strommesser mit Vorschaltwiderstand bestehen. Der k -Zweig läßt sich demnach durch einen Wechselspannungsmesser ersetzen, dessen Stromverbrauch vernachlässigt werden kann; die Messung ist dann eine einfache Anwendung des Ohmschen Gesetzes $R_s = \frac{E}{J_1}$.

Anmerkung 1: Es ist für das Instrument (J_k) gleichgültig, ob sein Vorschaltwiderstand S ein Wirk- oder ein Blindwiderstand ist; wenn man aber den Wert SJ_k in Volt nicht kennt, sondern mit Zusatzwiderständen R_s zur Ermittlung von R_x arbeitet, dann empfiehlt es sich, einen Blindwiderstand vorzuschalten, weil dann die Zunahme von R_s den Wert S weniger beeinflußt als im Falle reiner Wirkwiderstände, wie man beim Einsetzen von $R_s = R_x + R_k$ in

$$S = \sqrt{(R_s + R_k)^2 + \omega^2 L_k^2} \quad \text{bzw.} \quad S = R_s + R_k$$

sieht.

Anmerkung 2: Wenn hier die Auffassung der Anordnung als gekoppelte Kreise in den Vordergrund gestellt wird, so geschieht es, um den Leser vor Beschädigung seiner Instrumente durch falsches Abstimmen zu bewahren. Man muß sich nämlich stets vor Augen halten, daß die Anordnung noch weitere Resonanzen hat, z. B. die Abstimmung des aus dem k - und dem s -Zweig gebildeten Kreises auf die erregende Frequenz:

$$\omega(L_s + L_k) - \frac{1}{\omega} \left(\frac{1}{C_s} + \frac{1}{C_k} \right) = 0.$$

Die Gleichung (1) zeigt, daß in diesem Falle J_k den Wert J_1 in der Regel übersteigen wird. Einen solchen Strom dürfte aber das Instrument, das man zur Messung des Minimums von J_k eingeschaltet hat, wohl kaum aushalten, ohne Schaden zu nehmen.

b) Theorie der Dämpfungsmessung. Liegt die Aufgabe vor, die Dämpfung eines Gebildes mit unbekannter Kapazität und

¹⁾ Auf diese Möglichkeit machte mich Herr Dr. Salinger aufmerksam.

Selbstinduktion zu bestimmen (z. B. die einer Antenne), so läßt sich die Dämpfung auch unmittelbar aus folgender Resonanzkurve ermitteln. Wird in Gleichung (1) ω wenig um den Resonanzwert $\omega_s = \frac{1}{\sqrt{L_s C_s}}$ herum verändert, so gilt für die Ströme in erster Näherung:

$$\left[\left(\frac{R_s}{\omega L_s} \right)^2 + \left(1 - \frac{\omega_s^2}{\omega^2} \right)^2 \right] J_1^2 = \text{constans} \cdot J_k^2, \quad (4)$$

solange $\omega L_k - \frac{1}{\omega C_k}$ von Null hinreichend verschieden ist. Letzteres ist der Fall, wenn man mit vorwiegend induktiver oder kapazitiver Koppelung arbeitet. Setzt man zur Abkürzung die Dämpfung $\frac{R_s}{\omega L_s} = r$, $1 - \frac{\omega_s^2}{\omega^2} = v$, $\frac{J_k^2}{J_1^2} = a$ und $\text{constans} = k$, dann lautet die Gleichung der Resonanzkurve $a = f(v)$:

$$r^2 + v^2 = ka. \quad (4')$$

Beim Auftragen des Verhältnisses a über der Verstimmung (Frequenzabweichung) v erhält man (siehe Fig. 3) eine Parabel; beim Auftragen von a über v^2 eine gerade Linie, die auf der v^2 -Achse die gesuchte Größe r^2 abschneidet. Der rechnerische Zusammenhang ist somit derselbe wie bei dem in der anderen Mitteilung beschriebenen Verfahren bei Resonanz des aus dem k - und dem s -Zweig gebildeten Kreises.

Eine Verfeinerung des Verfahrens ist in der gleichen Weise möglich, wie es dort gezeigt wurde. In dem Ausdruck $r = \frac{R_s}{\omega L_s}$ ändert sich während der Verstimmung nicht nur ω , sondern streng genommen auch der Widerstand R_s mit der Frequenz. Ebenso ist der Faktor auf der rechten Seite nicht konstant. Wir wollen nunmehr unter r nur den Resonanzwert $\frac{R_s}{\omega_s L_s} = \omega_s C_s R_s$ verstehen. Aus Gleichung (1) bilden wir für die oben unterschiedenen Fälle a) bis c):

$$\left. \begin{aligned} \text{a) } & \left[\omega^2 C_s^2 R_s^2 + \left(\frac{\omega^2}{\omega_s^2} - 1 \right)^2 \right] J_1^2 = \left(\frac{\omega^2}{\omega_s^2} - 1 - \frac{C_s}{C_k} \right)^2 J_k^2, \\ \text{b) } & \left[\frac{R_s^2}{\omega^2 L_s^2} + \left(1 - \frac{\omega_s^2}{\omega^2} \right)^2 \right] J_1^2 = \left(1 - \frac{\omega_s^2}{\omega^2} - \frac{L_k}{L_s} \right)^2 J_k^2, \\ \text{c) } & \left[\frac{R_s^2}{\omega^2 L_s^2} + \left(1 - \frac{\omega_s^2}{\omega^2} \right)^2 \right] J_1^2 = \left[\left(\frac{R_s + R_k}{\omega L_s} \right)^2 + \left(1 - \frac{\omega_s^2}{\omega^2} \right)^2 \right] J_k^2. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Wir setzen nun die jeweilige Frequenz ω durch ihre Abweichung von der Resonanzfrequenz ω_s in Rechnung: $\omega^2 = \omega_s^2 (1 + v)$ und berücksichtigen in zweiter Näherung v neben 1 unter Vernachlässigung

höherer Potenzen. Alle von ω abhängigen Größen entwickeln wir nach v . Dann läßt sich das Dämpfungsglied

$$\frac{R_s^2}{\omega^2 L_s^2} \text{ bzw. } \omega^2 C_s^2 R_s^2 \text{ durch } r^2 + r_1^2 v + \dots$$

wiedergeben. Die Klammern auf der rechten Seite obiger Gleichungen seien jeweils gleich $k - k_1 v - \dots$ gesetzt. Die Gleichungen (5) lauten dann:

$$r^2 + r_1^2 v + v^2 = (k - k_1 v) a \text{ oder } v^2 + (r_1^2 + k_1 a) v + r^2 = ka, \quad (5')$$

aufgelöst:

$$v = -\frac{1}{2}(r_1^2 + k_1 a) \pm \sqrt{ka - r^2 + \frac{1}{4}(r_1^2 + k_1 a)^2}.$$

Durch Verbindung der beiden Werte v' und v'' , die zu gleichem a gehören, erhalten wir $\frac{1}{2}(v' - v'') = \sqrt{\quad}$. Hierin ist die linke Seite gleich $\frac{\omega' - \omega''}{\omega_s} \left[\text{denn es ist } \omega = \omega_s \left(1 + \frac{v}{2} \right) \text{ oder } \frac{v}{2} = \frac{\omega}{\omega_s} - 1 \right]$, also gleich der relativen Differenz zweier Wellenmessengerablesungen und als solche leicht zu ermitteln; auf der rechten Seite fällt das Glied $\frac{1}{4}(r_1^2 + k_1 a)^2$ in der Regel als klein neben den übrigen fort.

Dann bleibt, wenn wir $\left(\frac{v' - v''}{2} \right)^2 = x$ setzen,

$$x = ka - r^2, \quad (6)$$

d. h. beim Auftragen der beobachteten Stromeffectverhältnisse a über x , den Quadraten der Resonanzbreite, muß eine gerade Linie entstehen. Das Quadrat der gesuchten Dämpfung ergibt sich als Abschnitt auf der x -Achse mit einer Genauigkeit, die der Berücksichtigung von v und Vernachlässigung von v^2 neben 1 entspricht. Die Größe k bestimmt die Steigung der Geraden; bei verschiedenen k -Werten muß für gleiche Dämpfung derselbe Achsenabschnitt folgen.

II. Ausführung der Messungen.

a) Widerstandsmessung. Die Spule (L_s , R_s), deren Widerstand bei einer bestimmten Frequenz gemessen werden soll, wird in Reihe mit einem passenden verlustfreien Drehkondensator C_s (soll der Widerstand eines schwingungsfähigen Gebildes [z. B. einer Antenne] für seine Eigenfrequenz bestimmt werden, so wird es in Reihenschaltung) in einen auf diese Frequenz bereits abgestimmten Kreis eingeschaltet. Dieser Kreis wird entweder unmittelbar durch einen Schwingungserzeuger (Fall I) oder durch Koppelung mit einem anderen Kreis 0, um Oberschwingungen auszusieben (Fall II), in ungedämpfte Schwingungen versetzt. Jetzt wird C_s zunächst grob abgestimmt, indem man nach dem Einschalten des s -Zweiges die bestimmte Frequenz wieder herstellt (I), oder J_1 wieder zu einem Maximum gegenüber J_0

macht. Dann erst legt man den k -Zweig nach Fig. 1 an, bestehend aus einer Kapazität bzw. einer Selbstinduktion (die aber keine Gegeninduktion haben darf), oder einem größeren Widerstand zusammen mit einem empfindlichen Strommesser, oder aus einem Spannungsmesser. Nunmehr wird C_s fein eingestellt, um das gewünschte Minimum von J_k/J_1 zu erzielen. Werden jetzt Zusatzwiderstände in Reihe mit der zu messenden Spule geschaltet, dann erhält man andere J_k/J_1 -Werte, die darauf geprüft werden müssen, ob auch sie minimal sind; nötigenfalls ist an C_s nachzustimmen. Beim Auftragen der J_k/J_1 -Werte (in beliebigem Maßstab) über den Zusatzwiderständen R_z erhält man eine Gerade, die auf der R -Achse den gesuchten Widerstand R_x abschneidet.

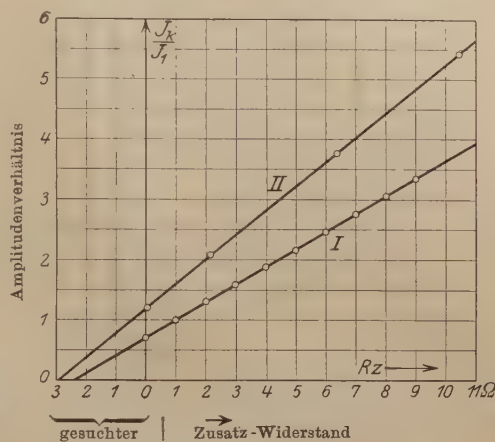


Fig. 2. Widerstandsmessung im Minimum von J_k/J_1 .

Daß dieses Verfahren bereits bei Verwendung kleiner technischer Hitzdrahtinstrumente gute Ergebnisse liefert, zeigt folgende Meßreihe. Die Messung des Widerstandes einer Spule bei einer Wellenlänge von 650 m mit Hilfe eines „Senders“ für ungedämpfte Wellen, eines Antennenamperemeters (1 Teilstrich = 0,05 A) und eines „Wattmeters“, wie es in Wellenmessern verwendet wird (1 Teilstrich etwa 0,0001 A²), ergab (s. Fig. 2 I) umstehende Tabelle.

Die Dämpfung dieser Spule berechnet sich aus der Wellenlänge und der Kapazität $C_s = 1840$ cm nach der Formel $r = \omega_s C_s R_s = \frac{2 \pi C_s R_s}{\lambda c} \cdot 10^9$ (c = Lichtgeschwindigkeit, R in Ω ; C , λ , c in Zentimeter) zu 0,00913, $r^2 = 0,000083$.

b) Dämpfungsmessung. Die Spule (oder das schwingungsfähige Gebilde), deren Dämpfung für eine bestimmte Frequenz gemessen werden soll, wird ebenso wie bei der Widerstandsmessung geschaltet und das Minimum von J_k/J_1 hergestellt. Jetzt wird aber nicht nur das Minimum beobachtet, sondern aufgenommen, wie J_k/J_1 durch das Minimum hindurchgeht, während sich ω ändert (im s - und im k -Zweig darf während dieser Messung nichts geändert werden). Die

J_k^2	J_1	$\frac{J_k}{J_1}$	$S \frac{J_k^{(1)}}{J_1}$	R_s	R_x
0,8 T.	0,405 A	~ 70	2,38	0 Ω	2,38 Ω
1,4	380	99	3,36	1	2,36
2,1	355	129	4,39	2	2,39
2,8	335	158	5,37	3	2,37
3,5	315	188	6,39	4	2,39
4,2	300	216	7,34	5	2,34
4,9	285	246	8,36	6	2,36
5,6	270	277	9,40	7	2,40
6,3	260	306	10,39	8	2,39
7,0	250	335	11,38	9	2,38

Mittel: 2,38 $\Omega^{(1)}$

An einer anderen Spule wurde bei 1240 m Wellenlänge gemessen (vgl. Fig. 2 II):

0,0057 A	0,480 A	119	2,94	0,04 Ω	2,90 Ω
91	437	208	5,13	2,15	2,98
138	368	376	9,28	6,35	2,93
174	321	542	13,37	10,43	2,94

Mittel: 2,94 $\Omega^{(1)}$

jeweilige Frequenz wird an einem Wellenmesser abgelesen; da es dabei auf die Messung sehr kleiner Unterschiede ankommt, so nimmt

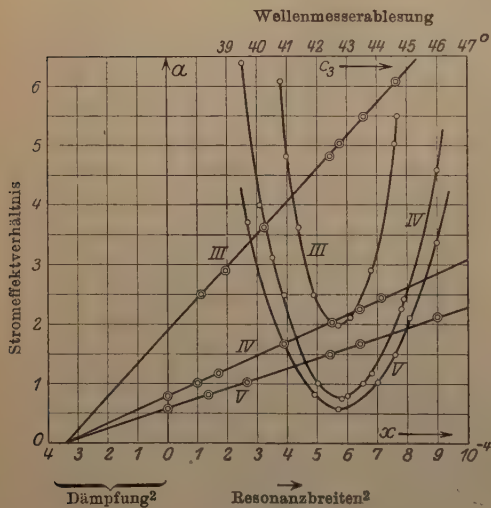


Fig. 3.

Dämpfungsmessung aus der Resonanzkurve des Minimums von $J_k: J_1$.

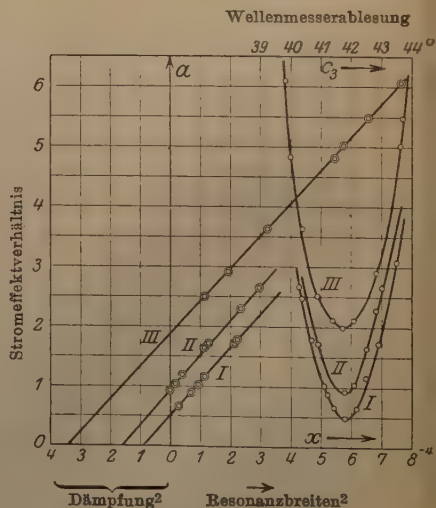


Fig. 4.

¹⁾ Der Proportionalitätsfaktor S ist der graphischen Darstellung (Fig. 2) entnommen; bei Ausführung in größerem Maßstab läßt sich auch R_x daraus genau ablesen, die folgenden Zahlen haben nur den Zweck, die Figur zu erläutern.

man zweckmäßig einen „Überlagerer“ und überlagert auf konstanten Ton. Dann trage man die Werte $\frac{J_k^2}{J_1^2} = a$ über ihrem ω (bzw. ω^2 , λ , λ^2 oder C_3 des Wellenmessers) auf; es soll annähernd eine Parabel entstehen. Weiter bilde man die Werte:

$$x = \left(\frac{v' - v''}{2} \right)^2 = \left(\frac{\omega'^2 - \omega''^2}{2 \omega_s^2} \right)^2 = \left(\frac{\omega' - \omega''}{\omega_s} \right)^2$$

$$\text{bzw.} = \left(\frac{\lambda''^2 - \lambda'^2}{2 \lambda_s^2} \right)^2 = \left(\frac{C_3'' - C_3'}{2 C_{3s}} \right)^2,$$

d. h. das Quadrat der relativen Breite der Parabel für jedes a ; und trage die a über ihren x auf. Es soll dann eine Gerade entstehen, die auf der x -Achse r^2 , das Quadrat der gesuchten Dämpfung, abschneidet.

Anmerkung: Nach Veränderung des k -Zweiges erhält man andere Kurven, die aber dieselbe Dämpfung geben müssen (Fig. 3). Da die Größe k die Steigung der Geraden bestimmt, so muß man bei gleichem k -Zweig, aber verschiedener Dämpfung parallel verschobene Gerade bekommen (vgl. Fig. 4). Zur Bestätigung wurden einige Meßreihen an der II. Spule bei derselben Wellenlänge vorgenommen.

Meßreihen an der II. Spule bei 1240 m Wellenlänge. Als Resonanzkurve des Minimums wurde aufgenommen und ausgewertet:

C_3	J_k	J_1	a	$ka^1)$	x	r^2
42,8 ⁰	0,0108 A	0,483 A	~ 500	0,000 0874	0,000 000	0,000 087
43,0	112	490	522	0913	5	86
43,2	126	490	661	1158	28	88
42,4	125	483	671	1174		
42,1	143	479	892	1580	70	86
42,0	153	476	1032	1807	98	85
43,5	168	492	1166	2040	114	90
43,9	204	490	1733	3033	215	88
41,7	200	472	1794	3140	225	89

(Kurve I, Fig. 4)

Mittel: 0,000 087
 $r = 0,0093^2)$

Eine zweite Meßreihe mit anderen Instrumenten ergab als Mittelwert $r^2 = 0,000 088$, $r = 0,0094^2)$.

Zur Prüfung der Theorie wurde jetzt der Spule 1 Ohm vorgeschaltet und gefunden:

¹⁾ Der Proportionalitätsfaktor k ist der graphischen Darstellung entnommen; ebenso läßt sich r^2 bereits daraus ablesen; die hier gegebenen Zahlenreihen sollen nur die Abbildung erläutern.

²⁾ Daß die berechnete Dämpfung hinter der gemessenen zurückbleibt, läßt sich dadurch erklären, daß die in der Schaltung und die in der Spule selbst liegende Kapazität neben C_3 nicht mit in Rechnung gesetzt worden ist.

C_3	J_k	J_1	a	$ka^1)$	x	r^2
42,7 ⁰	0,0186 A	0,445 A	} ~ 93	0,000 158	0,000 000	0,000 158
42,8	132	436				
43,1	142	439		178	19	159
42,1	152	439		204	40	164
43,5	180	444		280	114	166
41,9	179	432		292	128	164
43,8	213	445		389	235	154
44,0	227	441		450	300	150

(Kurve II, Fig. 4)

Mittel: 0,000 159¹⁾ $r = 0,0126$

Weiter wurden 2,85 Ohm zugeschaltet und drei Meßreihen bei verschiedenem k -Zweig aufgenommen, die alle dieselbe Dämpfung ergeben müssen:

C_3	J_k	J_1	a	$ka^2)$	x	r^2
42,6 ⁰	0,0092 A	0,382 A	} ~ 58	0,000 342	0,000 000	0,000 342
41,9	108	378		484	136	348
44,0	128	399		608	267	341
44,6	155	400		885	544	341
40,9	146	356		990	642	348
45,1	187	406		1249	900	349

(Kurve V, Fig. 3)

Mittel: 0,000 345

 $r = 0,0186$

42,8 ⁰	0,0107	0,383	} ~ 78	340	0,000 000	0,000 340
42,0	117	368		440	100	340
43,8	135	394		514	169	345
44,8	190	400		984	641	343
44,9	197	400		243	} 711	360
40,9	175	351		249		
40,5	194	348		811		
40,1	213	337		400		

(Kurve IV, Fig. 3)

Mittel: 0,000 344

 $r = 0,0185$

41,9 ⁰	0,0191	0,382	250	458	0,000 114	0,000 344
43,8	210	389	291	534	196	338
41,4	224	372	363	665	324	341
41,0	250	360	482	885	544	341
44,6	276	389	503	923	576	347
44,7	289	390	549	1005	658	347
40,8	279	358	608	1114	765	349

(Kurve III, Fig. 3 u. 4)

Mittel: 0,000 344

 $r = 0,0185$

Die Quadrate der gefundenen Dämpfungen verhalten sich wie 88:159:344 (Fig. 4), die Dämpfungen selbst wie 94:126:185; theoretisch sollen sie sich verhalten wie $R_s:(R_s+1):(R_s+2,85)$. Daraus folgt für R_s 2,94 bzw. 2,96 bzw. 2,94 Ohm in Übereinstimmung mit der Widerstandsmessung.

¹⁾ S. Anm. 1, S. 125.

Über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber.

Von **Peter Paul Koch** und **Fritz Schrader** in Hamburg.

(Eingegangen am 8. Juli 1921.)

Vor kurzem hat der eine von uns gemeinsam mit W. Ehlers¹⁾ ein Verfahren beschrieben, um mit Hilfe des Schwebekondensators festzustellen, ob das Korn des Bromsilbers beim Belichten eine meßbare Massenänderung erleidet. Das Ergebnis der mit der Methode angestellten Versuche wurde dahin zusammengefaßt, daß die Massenänderungen, die das Bromsilberkorn bei sehr intensiven Belichtungen erfährt, überaus gering sind. So zeigte das benutzte Material bei Belichtungen, die die im photographischen Prozeß üblichen um das Millionenfache übertrafen, Massenänderungen, die im Durchschnitt einige Prozent der Kornmasse nicht überstiegen.

Die Ergebnisse einer Reihe von weiteren Versuchen mit einer etwas verbesserten — im wesentlichen aber schon l. c. beschriebenen — Anordnung an Körnern von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber sind in untenstehender Tabelle zusammengestellt.

Man findet in Kolonne 1 die Nummer des Versuchs²⁾, in 2 die benutzte Substanz, in 3 einige kurze Angaben über ihre Herstellung; die Weiterbehandlung erfolgte im übrigen wie l. c. beschrieben. In 4 steht die Angabe des Gases, in dem der Schweberversuch stattfand³⁾, in 5 der Radius des beobachteten Kornes in μ , überschläglich berechnet aus der Fallgeschwindigkeit im feldlosen Kondensator unter Annahme der Kugelform für das Korn, in 6 die Ladung des Kornes in elektrischen Elementarquanten, gleichfalls überschläglich berechnet aus Masse des Kornes, Schwebespannung und Plattenabstand. Das — Zeichen bedeutet negative

¹⁾ ZS. f. Phys. **3**, 169, 1920, im folgenden mit l. c. angeführt.

²⁾ E: Beobachter W. Ehlers. S: Beobachter F. Schrader.

³⁾ Trockene Zimmerluft: getrocknet durch Überleiten über P_2O_5 . Während des Schweberversuchs Schale mit P_2O_5 in dem Schwebegeräß. Siehe Dissertationen Schrader und Ehlers. Trockener Stickstoff I: aus einer Bombe entnommen und getrocknet wie oben. Feuchte Zimmerluft: über Wasser geleitet. Feuchte atmosphärische Luft: der Atmosphäre außerhalb des Zimmers entnommen und über Wasser geleitet. Feuchter Stickstoff II: aus Bombe entnommen, über glühendes Kupfer und dann über Wasser geleitet. Feuchter Stickstoff I: aus Bombe entnommen und über Wasser geleitet. Trockenes Argon: aus Bombe entnommen und wie oben getrocknet. Feuchtes Argon: aus Bombe entnommen und über Wasser geleitet. Stickstoff I: direkt aus Bombe entnommen. Staubfreie Zimmerluft: durch Wattefilter gesogen. Trockener Stickstoff II: aus Bombe entnommen, über glühendes Kupfer geleitet und wie oben getrocknet. Stickstoff II: aus Bombe entnommen und über glühendes Kupfer geleitet.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nr.	Sub- stanz	Herstellung	Gas	Radius in μ	Ladung in El-qu.	Gesamte Schwabe- dauer in Min.	Be- leuchtungs- dauer in Min.	Be- leuchtungs- stärke in MK	Massen- änderung in Proz.
S 10	Ag J	Gleiche Mengen von KJ 0,1 n u. AgNO_3 0,1 n, erstes in letzteres gegossen	Zimmerluft	0,6	45	22	22	940	+ 1
S 11	"		Trockne Zimmerluft	0,6	20	26	26	940	0
S 18	"			1,0	140	31	31	940	0
S 19	"		Trockner Stickstoff II	1,1	150	34	34	940	0
S 12	"			0,5	26	14	14	940	- 2
S 13	"			1,1	190	12	12	940	0
S 14	"			1,2	240	30	30	940	0
S 15	"			0,8	130	27	27	940	0
S 17	"			0,7	48	65	65	940	0
S 20	"			2,0	1700	25	25	940	0
S 21	"			0,8	113	53	53	940	0
S 22	"			1,4	330	24	24	940	- 2
S 23	"	Überschuß von KJ 0,1 n in AgNO_3 0,1 n ge- gossen	Zimmerluft	0,9	160	20	20	940	- 1
S 24	"			0,5	34	30	30	940	- 1
S 43	"		Feuchte Zimmerluft	0,7	44	60	53	940	0
S 52	"			0,9	121	50	50	940	0
S 53	"		Feuchte atm. Luft	0,8	47	50	34	940	0
S 59	"			0,4	20	25	25	940	0
S 62	"		Feuchter Stickstoff II	0,8	111	100	100	940	+ 1
S 63	"			0,6	33	90	90	940	+ 1
S 65	"		Feuchter Stickstoff I	0,5	27	75	75	940	0
S 67	"			0,9	123	65	65	940	0
S 68	"	KJ 0,1 n in im Über- schuß vorhandenes AgNO_3 0,1 n gegossen	Feuchte Zimmerluft	1,1	190	22	15	940	0
S 69	"			0,4	23	55	55	940	0
S 70	"		Feuchter Stickstoff II	0,9	135	45	45	940	0
S 80	"			0,6	34	37	37	940	0
S 81	"		Feuchter Stickstoff I	0,7	93	47	47	940	0
S 82	"			0,5	36	40	40	940	0
S 87	"		Feuchter Stickstoff II	0,6	23	42	42	940	0
S 88	"			0,9	131	35	35	940	0
S 89	"		Trockne Zimmerluft	0,4	9	63	51	940	0
S 92	Ag Cl			0,6	40	75	55	940	0
S 96	"	Gleiche Mengen von KCl 0,1 n u. AgNO_3 , erstes in letzteres gegossen	Trockne Zimmerluft	0,5	28	60	42	940	0
S 97	"			0,6	32	40	30	940	0
S 98	"			0,8	61	32	24	940	0
S 100	"			0,6	77	100	60	940	0

S 103	Gleiche Mengen von KCl 0,1 n u. AgNO ₃	Trockner Stickstoff II	—	30	24	24	940	0
S 104	ersteres in letzteres gegossen		—	32	41	27	940	0
S 105		Stickstoff II	—	47	32	22	940	0
S 106			—	27	50	34	940	0
S 112		Feuchtes Argon	+	74	27	27	940	0
S 113			+	116	40	27	940	0
S 119		Trockne Zimmerluft	—	53	22	22	940	0
S 120	Überschuß von KCl 0,1 n in AgNO ₃ 0,1 n ge- gossen		+	50	60	40	940	0
S 118		Trocknes Argon	—	170	50	30	940	0
S 114		Feuchtes Argon	+	198	32	24	940	0
E 62	AgBr		+	420	80	65	3200	— 1
E 63		Zimmerluft	—	8	40	40	3200	0
E 64	5 Teile 0,05 n AgNO ₃ in 4 Teile 0,07 n HBr- Wasser gegossen		+	15	30	30	3200	0
E 66			—	38	15	15	3200	0
E 67			—	57	35	35	3200	— 1
E 68		Stickstoff I	—	25	30	30	3200	0
E 69			—	29	30	22	3200	0
E 70		Zimmerluft	—	27	40	30	3200	— 2
E 71			—	10	12	12	3200	+ 2
E 72			—	27	15	15	3200	0
E 73			—	7	20	20	3200	0
E 74		Staubfreie Zimmerluft	—	46	25	15	3200	— 1
E 75			—	33	15	15	3200	0
E 76	Gleiche Mengen von KBr 0,1 n u. AgNO ₃	Stickstoff I	—	9	26	26	3200	0
E 77	0,1 n, letzteres in ersteres gegossen		—	6	12	12	3200	0
E 78			—	11	8	8	3200	0
E 79			—	31	10	10	3200	0
E 80		Trockner Stickstoff II	—	29	10	10	3200	0
E 81			—	28	10	10	3200	0
E 82			—	9	30	30	3200	0
E 83		Zimmerluft	—	30	15	15	3200	0
E 84			—	8	15	15	3200	0
E 85			—	6	15	15	3200	0
E 86			—	11	15	15	3200	0
E 87			—	7	10	10	3200	0
E 88			—	31	15	15	3200	0
E 89			—	8	45	30	3200	0
E 90		Trockner Stickstoff II	—	12	50	40	3200	0
E 91			—	6	15	15	3200	0
E 92			—	40	35	20	3200	+ 2
E 93			—	88	28	28	940	0
E 94			—	13	40	35	940	0
E 95			—	13	40	35	940	0
E 96			—	13	40	35	940	0
E 97			—	13	40	35	940	0
E 98			—	13	40	35	940	0
E 99			—	13	40	35	940	0
E 100			—	13	40	35	940	0
E 101			—	13	40	35	940	0
E 102			—	13	40	35	940	0
E 103			—	13	40	35	940	0
E 104			—	13	40	35	940	0
E 105			—	13	40	35	940	0
E 106			—	13	40	35	940	0
E 107			—	13	40	35	940	0
E 108			—	13	40	35	940	0
E 109			—	13	40	35	940	0
E 110			—	13	40	35	940	0
E 111			—	13	40	35	940	0
E 112			—	13	40	35	940	0
E 113			—	13	40	35	940	0
E 114			—	13	40	35	940	0
E 115			—	13	40	35	940	0
E 116			—	13	40	35	940	0
E 117			—	13	40	35	940	0
E 118			—	13	40	35	940	0
E 119			—	13	40	35	940	0
E 120			—	13	40	35	940	0
E 121			—	13	40	35	940	0
E 122			—	13	40	35	940	0
E 123			—	13	40	35	940	0
E 124			—	13	40	35	940	0
E 125			—	13	40	35	940	0
E 126			—	13	40	35	940	0
E 127			—	13	40	35	940	0
E 128			—	13	40	35	940	0
E 129			—	13	40	35	940	0
E 130			—	13	40	35	940	0
E 131			—	13	40	35	940	0
E 132			—	13	40	35	940	0
E 133			—	13	40	35	940	0
E 134			—	13	40	35	940	0
E 135			—	13	40	35	940	0
E 136			—	13	40	35	940	0
E 137			—	13	40	35	940	0
E 138			—	13	40	35	940	0
E 139			—	13	40	35	940	0
E 140			—	13	40	35	940	0
E 141			—	13	40	35	940	0
E 142			—	13	40	35	940	0
E 143			—	13	40	35	940	0
E 144			—	13	40	35	940	0
E 145			—	13	40	35	940	0
E 146			—	13	40	35	940	0
E 147			—	13	40	35	940	0
E 148			—	13	40	35	940	0
E 149			—	13	40	35	940	0
E 150			—	13	40	35	940	0
E 151			—	13	40	35	940	0
E 152			—	13	40	35	940	0
E 153			—	13	40	35	940	0
E 154			—	13	40	35	940	0
E 155			—	13	40	35	940	0
E 156			—	13	40	35	940	0
E 157			—	13	40	35	940	0
E 158			—	13	40	35	940	0
E 159			—	13	40	35	940	0
E 160			—	13	40	35	940	0
E 161			—	13	40	35	940	0
E 162			—	13	40	35	940	0
E 163			—	13	40	35	940	0
E 164			—	13	40	35	940	0
E 165			—	13	40	35	940	0
E 166			—	13	40	35	940	0
E 167			—	13	40	35	940	0
E 168			—	13	40	35	940	0
E 169			—	13	40	35	940	0
E 170			—	13	40	35	940	0
E 171			—	13	40	35	940	0
E 172			—	13	40	35	940	0
E 173			—	13	40	35	940	0
E 174			—	13	40	35	940	0
E 175			—	13	40	35	940	0
E 176			—	13	40	35	940	0
E 177			—	13	40	35	940	0
E 178			—	13	40	35	940	0
E 179			—	13	40	35	940	0
E 180			—	13	40	35	940	0
E 181			—	13	40	35	940	0
E 182			—	13	40	35	940	0
E 183			—	13	40	35	940	0
E 184			—	13	40	35	940	0
E 185			—	13	40	35	940	0
E 186			—	13	40	35	940	0
E 187			—	13	40	35	940	0
E 188			—	13	40	35	940	0
E 189			—	13	40	35	940	0
E 190			—	13	40	35	940	0
E 191			—	13	40	35	940	0
E 192			—	13	40	35	940	0
E 193			—	13	40	35	940	0
E 194			—	13	40	35	940	0
E 195			—	13	40	35	940	0
E 196			—	13	40	35	940	0
E 197			—	13	40	35	940	0
E 198			—	13	40	35	940	0
E 199			—	13	40	35	940	0
E 200			—	13	40	35	940	0
E 201			—	13	40	35	940	0
E 202			—	13	40	35	940	0
E 203			—	13	40	35	940	0
E 204			—	13	40	35	940	0
E 205			—	13	40	35	940	0
E 206			—	13	40	35	940	0
E 207			—	13	40	35	940	0
E 208			—	13	40	35	940	0
E 209			—	13	40	35	940	0
E 210			—	13	40	35	940	0
E 211			—	13	40	35	940	0
E 212			—	13	40	35	940	0
E 213			—	13	40	35	940	0
E 214			—	13	40	35	940	0
E 215			—	13	40	35	940	0
E 216			—	13	40	35	940	0
E 217			—	13	40	35	940	0
E 218			—	13	40	35	940	0
E 219			—	13	40	35	940	0
E 220			—	13	40	35	940	0
E 221			—	13	40	35	940	0
E 222			—	13	40	35	940	0
E 223			—	13	40	35	940	0
E 224			—	13	40	35	940	0
E 225			—	13	40	35	940	0
E 226			—	13	40	35	940	0
E 227			—	13	40	35	940	0
E 228			—	13	40	35	940	0
E 229			—	13	40	35	940	0
E 230			—	13	40	35	940	0
E 231			—	13	40	35	940	0
E 232			—	13	40	35	940	0
E 233			—	13	40	35	940	0
E 234			—	13	40	35	940	0
E 235			—	13	40	35	940	0
E 236			—	13	40	35	940	0
E 237			—	13	40	35	940	0
E 238			—	13	40	35	940	0
E 239			—	13	40	35	940	0
E 240			—	13	40	35	940	0
E 241			—	13	40	35	9	

Ladung des Korns beim Schweben, das + Zeichen positive Ladung, fehlendes Vorzeichen, daß über die Ladung nicht Buch geführt wurde.

Kolonnen 7 und 8 geben Gesamtschwebedauer und Belichtungsdauer je in Minuten. Die in 9 gegebene Beleuchtungsstärke am Ort des schwebenden Korns in Meterkerzen wurde folgendermaßen ermittelt: Nach Entfernung des Schwebekondensators wurde bei sonst ungeändertem Strahlengang die mattierte Milchglasscheibe eines Straßenphotometers nach Brodhun an die Stelle des schwebenden Korns gebracht und die dort vorhandene Beleuchtungsstärke an die Beleuchtungsstärke angeschlossen, die durch eine in Hefnerkerzen geeichte, in gemessenem Abstand befindliche Metallfadenlampe hervorgerufen wurde. Um die in Kolonne 10 mitgeteilte Gesamtmassenänderung des Korns während des Schweberversuchs zu ermitteln, wurden die Einzelwerte der Schwebespannung in Abhängigkeit von der Beobachtungszeit graphisch aufgetragen, die sich den Einzelwerten am besten anpassende Gerade durchgelegt und aus ihr die oben genannte Größe, auf ganze Prozente abgerundet, entnommen. Die mittleren Abweichungen von dieser Geraden schwankten je nach Korngröße um einige Promille bis zu etwa einem Prozent.

Außer in den in der Tabelle genannten Gasen wurden auch noch Schweberversuche mit verschiedenem Kornmaterial in Sauerstoff und Kohlensäure angestellt. Wurden die Körner — verwendet wurden solche von Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber, Bariumsulfat und Kupfer — sofort nach Einbringen in das Gas zum Schweben gebracht, so ergaben sich durchweg Massenabnahmen, die in etwa 30 Minuten im Mittel etwa 5 bis 6 Proz. der Kornmasse ausmachten, ziemlich unabhängig vom Kornmaterial. Kontrollversuche zeigten, daß diese Effekte auch während eingelegter Dunkelpausen unverändert fortschritten und sich somit in ihrem Verlaufe als unabhängig von der Belichtung erwiesen. Einen Fingerzeig zur Deutung gibt vielleicht die weitere Beobachtung, daß die geschilderten Effekte ausblieben oder auf 1 Proz. und weniger verringert wurden, wenn man das untersuchte Kornmaterial, bevor es zum Schweben gebracht wurde, einige Zeit (etwa eine bis zwei Stunden) in dem benutzten Gas beließ. Einzelheiten darüber finden sich in der Dissertation Schrader. Die beschriebenen Erscheinungen sollen durch weitere Versuche aufgeklärt werden.

Faßt man das in der Tabelle niedergelegte Ergebnis zusammen, so zeigt sich, daß die untersuchten Silberhalogenide bei den benutzten Versuchsbedingungen — beim Chlorsilber Belichtungen bis 3 000 000, beim Bromsilber bis 12 000 000, beim Jodsilber bis 5 600 000 Meterkerzensekunden mit dem durch eine einprozentige Kupfersulfatlösung von

80 cm Dicke gefilterten Licht des positiven Kraters einer Bogenlampe — Massenänderungen nicht erleiden, die über die Größenordnung von 1 bis 2 Proz. hinausgehen. Die früher unter Umständen beobachteten stärkeren Effekte müssen demnach Störungen zugeschrieben werden. Damit entfallen naturgemäß auch die l. c. gezogenen Schlüsse über sekundäre Reaktionen des Bromsilbers mit dem umgebenden Gas beim Belichten.

Es wäre denkbar, daß nur in den ersten Augenblicken nach der Belichtung der Silberhalogenidkörner eine vielleicht beträchtliche Gasabgabe erfolgt, die aber der messenden Verfolgung entgeht, weil es eine gewisse Zeit erfordert, bis die exakte Schwebespannung nach der l. c. S. 171 beschriebenen Methode ermittelt ist. Zur Klärung dieser Frage wurden Chlor- und Bromsilberkörner zunächst bei völliger Dunkelheit mehrere Minuten annähernd in Schwebelage gehalten. Ein plötzliches Einschalten des Lichtes verursachte in keinem Falle eine erheblichere Änderung des Bewegungszustandes, wie sie bei einer spontanen größeren Massenänderung hätte eintreten müssen.

Mit den zu Schweberversuchen benutzten Silberhalogeniden wurden schließlich noch einige Proben angestellt, um einen Anhalt über die direkte Verfärbung des Materials im Licht zu gewinnen.

Zu diesem Zweck ließ man das zu untersuchende Material, das wie l. c. S. 170 beschrieben vorbehandelt war, sich auf Glasplättchen absetzen und brachte es nach Entfernen des Schwebekondensators an die Stelle des Beleuchtungskegels, an der sich bei den Schweberversuchen das zu untersuchende Korn befand. Dabei zeigte es sich, daß bei einer Beleuchtungsstärke von 3200 Meterkerzen das Bromsilber schon nach einer Belichtung von 5 Sekunden eine deutliche Verfärbung aufwies, die mit der Belichtungsdauer wuchs, entsprechend das Chlorsilber bei einer Beleuchtungsstärke von 940 Meterkerzen nach einer Belichtungszeit von 3 Minuten. Bei Jodsilber war unter den gleichen Verhältnissen wie bei Chlorsilber erst nach einer Belichtung von 10 Minuten eine schwach graubraune Verfärbung erkennbar.

Die Ausdehnung der Schweberversuche auf stärkere Belichtungen, bei denen Volmer¹⁾ unter Verwendung einer Salvionischen Mikrowage allerdings im hohen Vakuum beträchtliche Massenverluste beim Bromsilber feststellen konnte, sowie auf kurzwelligeres Licht ist im Gange.

Für die kostenfreie Überlassung des bei einigen Versuchen benutzten Argons sind wir der Firma Linde, Hölriegelskreuth bei München zu herzlichstem Dank verpflichtet.

Hamburg, im Juni 1921.

Physik. Institut der Universität.

¹⁾ Dissertation Leipzig 1910, S. 41.

Über die spezifische Wärme fester Körper bei hohen Temperaturen.

Von **M. Born** und **E. Brody** in Göttingen.

(Eingegangen am 9. Juli 1921.)

Einleitung. Nach dem Gesetz von Dulong und Petit bzw. seiner Verallgemeinerung durch Neumann, Regnault und Kopp soll die Atomwärme bei konstantem Volumen C_v im festen Aggregatzustande sich mit wachsender Temperatur dem Grenzwerte

$$C_v = 3R = 5,96 \text{ cal grad}^{-1}$$

nähern (R ist die absolute Gaskonstante). Bei vielen Substanzen aber wird dieser Wert merklich überschritten, und zwar um so mehr, je näher die Temperatur dem Schmelzpunkt kommt. Es gibt hauptsächlich zwei Ursachen, auf die man diese Erscheinung zurückführen kann: Einmal das Anwachsen der Schwingungsamplituden der Atome über den Bereich hinaus, in dem Proportionalität zwischen Ausschlag und zurückziehender Kraft besteht; sodann das Auftreten neuer Freiheitsgrade. Besonders bei den Metallen liegt es nahe, an die Freiheitsgrade der Leitungselektronen zu denken, die bei hohen Temperaturen einen Anteil am Wärmehalt übernehmen könnten. Aber das Ansteigen der spezifischen Wärme bei der Annäherung an den Schmelzpunkt spricht mehr für die erste Hypothese; denn das Schmelzen muß doch in einem Anwachsen der Atomschwingungen zu solcher Stärke bestehen, daß das Gefüge des Kristallgitters zerstört wird, und es ist wahrscheinlich, daß sich diese heftige Agitation der Atome schon vorher thermisch bemerklich macht.

Wir haben uns daher mit der Aufgabe befaßt, die Schwingungen eines Kristallgitters zu berechnen, wenn die potentielle Energie nicht nur durch Glieder zweiter Ordnung in den Verrückungen der Atome darstellbar ist, sondern höhere Glieder in Betracht kommen. Die Lösung dieser Aufgabe ist auch notwendig für eine strenge Theorie der thermischen Zustandsgleichung fester Körper¹⁾. Wir berichten an anderer Stelle²⁾ über die Lösung des mathematischen Problems und

¹⁾ Vgl. etwa P. Debye, Zustandsgleichung und Quantenhypothese (Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität, gehalten auf der Wolfskehl-Versammlung zu Göttingen, 1913; B. G. Teubner, Leipzig). Wir behalten uns vor, auf das Problem der allgemeinen Thermodynamik der Kristallgitter zurückzukommen.

²⁾ S. die folgende Abhandlung.

teilen hier nur das Resultat so weit mit, als es für die Frage der spezifischen Wärme notwendig ist.

§ 1. Quantentheorie eines Oszillatorensystems bei großen Schwingungsamplituden. Für einen linearen Oszillator ist das Schwingungsproblem bei beliebigem Kraftgesetz durch Quadraturen lösbar; auch macht die Anwendung der Quantentheorie in diesem Falle keinerlei prinzipielle Schwierigkeiten; denn die Bewegung ist periodisch. Dagegen kann man ein gekoppeltes System von Oszillatoren nur näherungsweise behandeln. Die Energie eines solchen Systems ordnen wir nach Gliedern wachsenden Grades; dabei können wir die Glieder zweiten Grades, mit denen die Reihe beginnt, durch Einführung von Normalkoordinaten q_l und zugehörigen Impulsen p_l in die Gestalt einer Summe von Quadraten bringen:

$$H = \frac{1}{2} \sum_l [p_l^2 + (2\pi\nu_l)^2 q_l^2] + f_3(q_l) + f_4(q_l) + \dots \quad (1)$$

Hier bedeutet ν die zu einer Normalkoordinate q_l bei Vernachlässigung der höheren Glieder gehörige Schwingungszahl; f_3, f_4, \dots sind Polynome dritten, vierten, ... Grades der Koordinaten q_l . Von diesen Polynomen nehmen wir an, daß das erste f_3 klein gegen die quadratischen Glieder und jedes folgende klein gegen das Vorhergehende sei.

Die Lösung des Schwingungsproblems wollen wir nicht angeben, sondern nur den Ausdruck der Energiekonstante W als Funktion der zu den Normalkoordinaten gehörigen Quantenzahlen n_1, n_2, \dots , und zwar unter Vernachlässigung aller Glieder der potentiellen Energie von höherem als viertem Grade. Man erhält

$$W = h \sum_l \nu_l n_l + \frac{h^2}{2} \sum_{lm} \nu_{lm} n_l n_m. \quad (2)$$

Es treten also zu dem bekannten Ausdruck der Energie des Resonatorensystems, der in den Quantenzahlen linear ist, quadratische Glieder hinzu, die von f_3 und f_4 herrühren. Entsprechend zerfallen die Koeffizienten ν_{lm} in zwei Teile:

$$\nu_{lm} = \nu'_{lm} + \nu''_{lm}, \quad (3)$$

derart, daß ν'_{lm} von f_3 , ν''_{lm} von f_4 erzeugt wird. Obwohl wir das Gesetz dieses Zusammenhanges im folgenden nicht brauchen, wollen wir es doch der Vollständigkeit halber angeben. Dazu schreiben wir

$$\left. \begin{aligned} f_3 &= \sum_l a_l q_l^3 + \sum_{lm} a_{lm} q_l^2 q_m + \sum_{lmn} a_{lmn} q_l q_m q_n, \\ f_4 &= \sum_l b_l q_l^4 + \sum_{lm} b_{lm}^* q_l^3 q_m + \sum_{lm} b_{lm} q_l^2 q_m^2 \\ &\quad + \sum_{lmn} b_{lmn} q_l^2 q_m q_n + \sum_{lmnr} b_{lmnr} q_l q_m q_n q_r \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

mit der Bestimmung, daß verschieden bezeichnete Indizes auch immer verschiedene Werte der Reihe 1, 2, ... $3N$ annehmen sollen (N ist die Anzahl der Atome des Systems). Dabei sind die Indizes eines Koeffizienten a oder b vertauschbar oder nicht, je nachdem das zugehörige Produkt der q bei der Vertauschung ungeändert bleibt oder nicht.

Dann erhält man

$$\left. \begin{aligned} v''_{il} &= -\frac{1}{2(2\pi)^6 v_l^3} \left\{ \frac{15 a_l^2}{v_l^2} + \sum_m a_{lm}^2 \left(\frac{2}{v_m^3} - \frac{1}{4 v_l^3 - v_m^2} \right) \right\}, \\ v''_{lm} &= -\frac{1}{2(2\pi)^6 v_l v_m} \left\{ 6 \left(\frac{a_l a_{ml}}{v_l^2} + \frac{a_m a_{lm}}{v_m^3} \right) + 4 \left(\frac{a_{lm}^2}{4 v_l^3 - v_m^2} + \frac{a_{ml}^2}{4 v_m^3 - v_l^2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \sum_n \left[2 \frac{a_{ln} a_{mn}}{v_n^2} + 9 a_{lmn}^2 \left(\frac{2}{v_n(v_l + v_m - v_n)} - \frac{1}{(v_l + v_m)^2 - v_n^2} \right) \right] \right\} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} v''_{il} &= \frac{3 b_l}{(2\pi)^4 v_l^3}, \\ v''_{lm} &= \frac{2 b_{lm}}{(2\pi)^4 v_l v_m} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Während die von f_4 herrührenden Koeffizienten v''_{lm} positiv sind, können die von f_3 herrührenden negativ sein, und sie sind es sicherlich in dem Falle, daß die Koppelungsglieder dritter Ordnung (a_{lm}) und (a_{lmn}) gegen die rein kubischen Glieder (a_l) klein sind. Indem wir dies voraussetzen, können wir also die Ungleichungen

$$v''_{lm} < 0, \quad v''_{lm} > 0 \quad (7)$$

aufstellen.

§ 2. Statistik des Oszillatorensystems. Die freie Energie F des Systems erhält man aus der Formel

$$F = -kT \log Z, \quad (8)$$

wo die Zustandssumme Z durch die Gleichung

$$Z = \sum e^{-\frac{W}{kT}} \quad (9)$$

definiert ist; dabei ist die Energie als Funktion der Quantenzahlen n_1, n_2, \dots anzusehen, und jede Quantenzahl durchläuft bei der Summation unabhängig von den anderen die Werte 0, 1, 2, ... ∞ .

Da nun die quadratischen Glieder in dem Ausdruck (2) der Energie klein sind gegen die linearen, so kann man mit genügender Annäherung setzen:

$$e^{-\frac{W}{kT}} = e^{-\frac{\hbar}{kT} \sum_l v_l n_l} \left(1 - \frac{\hbar^2}{2kT} \sum_{lm} v_{lm} n_l n_m \right). \quad (10)$$

Bezeichnen wir die Anzahl der Freiheitsgrade $3N$ kurz mit f , so wird also

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_f=0}^{\infty} e^{-\frac{h}{kT} \sum_{l=1}^f \nu_l n_l} \left(1 - \frac{h^2}{2kT} \sum_{l,m=1}^f \nu_l n_l \nu_m n_m \right) \\
 &= \prod_{l=1}^f \left(\sum_{n_l=0}^{\infty} e^{-\frac{h}{kT} \nu_l n_l} \right) \\
 &\quad - \frac{h^2}{2kT} \left\{ \sum_{l=1}^f \nu_l \prod_{\substack{r=1 \\ r \neq l}}^f \left(\sum_{n_r=1}^{\infty} e^{-\frac{h}{kT} \nu_r n_r} \right) \left(\sum_{n_l=0}^{\infty} n_l^2 e^{-\frac{h}{kT} \nu_l n_l} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{\substack{l,m=1 \\ l \neq m}}^f \nu_l \nu_m \prod_{\substack{r=1 \\ r \neq l,m}}^f \left(\sum_{n_r=1}^{\infty} e^{-\frac{h}{kT} \nu_r n_r} \right) \cdot \left(\sum_{n_l=0}^{\infty} n_l e^{-\frac{h}{kT} \nu_l n_l} \right) \cdot \left(\sum_{n_m=0}^{\infty} n_m e^{-\frac{h}{kT} \nu_m n_m} \right) \right\}.
 \end{aligned}$$

Nun gelten die bekannten Formeln:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}, \quad \sum_{n=0}^{\infty} n x^n = \frac{x}{(1-x)^2}, \quad \sum_{n=0}^{\infty} n^2 x^n = \frac{x(1+x)}{(1-x)^3}, \quad (x < 1).$$

Indem man sie hier anwendet, erhält man:

$$\begin{aligned}
 Z &= \prod_{l=1}^f \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_l}{kT}}} - \frac{h^2}{2kT} \left\{ \sum_{l=1}^f \nu_l \prod_{\substack{r=1 \\ r \neq l}}^f \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_r}{kT}}} \cdot \frac{e^{-\frac{h\nu_l}{kT}} (1 + e^{-\frac{h\nu_l}{kT}})}{(1 - e^{-\frac{h\nu_l}{kT}})^3} \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{\substack{l,m=1 \\ l \neq m}}^f \nu_l \nu_m \prod_{\substack{r=1 \\ r \neq l,m}}^f \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_r}{kT}}} \cdot \frac{e^{-\frac{h(\nu_l + \nu_m)}{kT}}}{(1 - e^{-\frac{h\nu_l}{kT}})^2 (1 - e^{-\frac{h\nu_m}{kT}})^2} \right\},
 \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned}
 Z &= \prod_{l=1}^f \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_l}{kT}}} \left\{ 1 - \frac{h^2}{2kT} \left[\sum_{l=1}^f \frac{\nu_l e^{-\frac{h\nu_l}{kT}} (1 + e^{-\frac{h\nu_l}{kT}})}{(1 - e^{-\frac{h\nu_l}{kT}})^2} \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + \sum_{\substack{l,m=1 \\ l \neq m}}^f \frac{\nu_l \nu_m e^{-\frac{h(\nu_l + \nu_m)}{kT}}}{(1 - e^{-\frac{h\nu_l}{kT}}) (1 - e^{-\frac{h\nu_m}{kT}})} \right] \right\}. \quad (11)
 \end{aligned}$$

Daher wird mit der hier gebrauchten Annäherung nach (7):

$$F = kT \sum_l \log \left(1 - e^{-\frac{h\nu_l}{kT}} \right) + \frac{h^2}{2} \left\{ \sum_l \frac{\nu_l e^{-\frac{h\nu_l}{kT}} \left(1 + e^{-\frac{h\nu_l}{kT}} \right)}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_l}{kT}} \right)^2} + \sum_{l \neq m} \frac{\nu_{lm} e^{-\frac{h(\nu_l + \nu_m)}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_l}{kT}} \right) \left(1 - e^{-\frac{h\nu_m}{kT}} \right)} \right\}. \quad (12)$$

Aus dieser Formel kann man die Entropie S und die Energie U mit Hilfe der thermodynamischen Gleichungen

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T}, \quad U = F + TS \quad (13)$$

für jede Temperatur berechnen.

Wir beschränken uns hier auf den Fall hoher Temperaturen, wo für alle in Betracht kommenden Schwingungszahlen $\frac{h\nu_l}{kT} \ll 1$ ist. Dann wird näherungsweise:

$$F = kT \sum_l \log \frac{h\nu_l}{kT} + \frac{h^2}{2} \left\{ \sum_l 2\nu_l \left(\frac{kT}{h\nu_l} \right)^2 + \sum_{l \neq m} \nu_{lm} \cdot \frac{kT}{h\nu_l} \cdot \frac{kT}{h\nu_m} \right\};$$

nun führen wir folgende Mittelwerte ein:

$$\left. \begin{aligned} \log \nu &= \frac{1}{3N} \sum_l \log \nu_l, \\ \sigma &= \frac{1}{9N^2} \left(2 \sum_l \frac{\nu_l}{\nu_l^2} + \sum_{l \neq m} \frac{\nu_{lm}}{\nu_l \nu_m} \right), \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

und ersetzen Nk durch die Gaskonstante R . Dann erhalten wir:

$$F = 3RT \log \frac{h\nu}{kT} + \frac{9}{2} \sigma R^2 T^2. \quad (15)$$

Sodann folgt nach (13):

$$\left. \begin{aligned} S &= 3R \left(1 - \log \frac{h\nu}{kT} \right) - 9\sigma R^2 T, \\ U &= 3RT - 9\sigma R^2 T^2. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Daraus ergibt sich für die Atomwärme bei konstantem Volumen¹⁾:

$$C_v = \frac{dU}{dT} = 3R(1 - 6\sigma RT). \quad (17)$$

¹⁾ Man kann diese für hohe Temperaturen gültige Formel natürlich auch ohne Quantentheorie aus der klassischen, statistischen Mechanik erhalten. Doch wird die Rechnung dabei keineswegs einfacher, und darum haben wir den Weg vorgezogen, der für alle Temperaturen zum Ziele führt.

Sie ist also nicht konstant gleich $3R$, sondern eine lineare Funktion der Temperatur. Ob diese Funktion mit wachsender Temperatur ansteigt oder abfällt, wird durch das Vorzeichen von σ bedingt.

Entsprechend der Zerlegung (3) wird nun σ in zwei Teile zerfallen:

$$\sigma = \sigma' + \sigma'',$$

von denen der erste durch die Glieder dritten Grades, der zweite durch die Glieder vierten Grades der potentiellen Energie erzeugt wird. Nach (7) ist

$$\sigma' < 0, \quad \sigma'' > 0.$$

Ein Ansteigen der Atomwärme C_v über den Dulong-Petitschen Wert $3R$ ist also bei solchen Substanzen zu erwarten, bei denen die Glieder dritten Grades die vom vierten Grade überwiegen. Nun bestimmen aber nach Debye (l. c.) die Glieder dritten Grades die thermische Ausdehnung; mithin wird man erwarten müssen, daß Substanzen mit großem Ausdehnungskoeffizienten einen (linearen) Anstieg der Molwärme über den Grenzwert $3R$ hinaus zeigen werden. Andererseits stehen nach (5) und (14) im Nenner der Terme von σ hohe Potenzen der Eigenschwingungszahlen ν_i ; daher wird der Effekt um so größer sein, je kleiner die charakteristische Frequenz oder die (Debyesche) charakteristische Temperatur Θ ist.

Die genaue Bestimmung des Zusammenhanges zwischen der Konstante σ einerseits, dem Ausdehnungskoeffizienten α und der charakteristischen Temperatur Θ andererseits muß vorläufig unterbleiben; die Genauigkeit der vorhandenen Messungen würde für eine exakte Prüfung einer strengen Formel auch nicht ausreichen.

§ 3. Vergleich mit der Erfahrung. Die Schwierigkeit einer Prüfung der Theorie liegt hauptsächlich an der Unsicherheit der Umrechnung von C_p auf C_v .

Immerhin ist es wohl sichergestellt, daß bei vielen Substanzen C_v den Wert $3R$ übersteigt und mit wachsender Temperatur anwächst. Lewis, Eastman und Rodebush¹⁾ haben dies neuerdings für die Metalle Na, K, Mg, Ca gezeigt; sie führen diese Tatsache auf die Elektronen zurück, die in diesen Metallen besonders frei beweglich sein sollen. Wir glauben, daß die besonders großen Ausdehnungskoeffizienten dieser Metalle den großen Wert von C_v veranlassen.

¹⁾ Gilbert N. Lewis, E. D. Eastman and W. H. Rodebush, Proc. Nat. Acad. Sciences **4**, 25, 1918; E. D. Eastman and W. H. Rodebush, Journ. Am. Chem. Soc. **40**, 489, 1918.

P. Schübel¹⁾ hat die Wärmekapazitäten von vielen Metallen und Metallverbindungen gemessen und die C_p -Werte für einige Metalle berechnet. Doch scheint uns seine Umrechnung von C_p auf C_v recht unsicher, was in dem unregelmäßigen Aussehen der C_v -Kurven, verglichen mit den glatten C_p -Kurven, zum Ausdruck kommt²⁾. Jedenfalls sieht man aber deutlich ein starkes Ansteigen der C_v -Werte, besonders bei den Substanzen mit großem Ausdehnungskoeffizienten und kleinem Θ (wie Sn, Pb, Bi). Bei den ferromagnetischen Metallen Fe, Co, Ni, die ebenfalls ein starkes Ansteigen von C_v zeigen, hat dieses wahrscheinlich andere, mit der magnetischen Erregbarkeit verknüpfte Ursachen³⁾.

Sonst haben wir keine Beobachtungen⁴⁾ gefunden, die zuverlässig und genau genug sind, um für die Prüfung der Theorie herangezogen zu werden, außer den sorgfältigen Messungen von A. Magnus⁵⁾ am Platin im Bereiche von 500 bis 900° C. Magnus stellt seine Beobachtungen dar durch die Formel

$$c_p = 0,031590 + 5,8468 \cdot 10^{-6} t,$$

wo t die Celsiustemperatur bedeutet. Er zeigt, daß die Hinzufügung eines quadratischen Gliedes die Formel keineswegs verbessert; es handelt sich also nicht um eine bloße Interpolationsformel. Rechnet man auf absolute Temperatur um und bestimmt durch Multiplikation mit dem Atomgewicht 195,2 des Platins die Atomwärme, so erhält man:

$$C_p = 5,8546 + 0,0011413 T.$$

Die Reduktion auf C_v geschieht nach der Formel:

$$C_v = C_p - \frac{9 \alpha^2 V}{\kappa} T;$$

wir nehmen für den linearen Ausdehnungskoeffizienten den zwischen 500 bis 600° gültigen Wert⁶⁾ $\alpha = 1,00 \cdot 10^{-5}$, für die kubische Kompressibilität⁶⁾ $\kappa = 0,40 \cdot 10^{-12} \text{ dyn}^{-1} \text{ cm}^2$, für das Atomvolumen $V = 9,14$, und erhalten

$$\frac{9 \alpha^2 V}{\kappa} = 0,000492.$$

¹⁾ P. Schübel, ZS. f. anorg. Chem. 87, 81, 1914.

²⁾ Umwandlungspunkte können wegen des glatten Verlaufs der C_p -Kurven keine Rolle spielen.

³⁾ E. Schrödinger, Phys. ZS. 20, 420, 1919; vgl. insbesondere § 27.

⁴⁾ Wir nennen noch folgende Arbeiten, in denen ein Ansteigen von C_v über den Wert $3R$ festgestellt wird: O. M. Corbino, Phys. ZS. 11, 413, 1910; 12, 292, 1911; 13, 375, 1912 (Wolfram). M. Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 1037, 1912 (Tantal, Wolfram). R. Wietzel, ZS. f. anorg. Chem. 116, 80, 1921 (SiO₂).

⁵⁾ A. Magnus, Ann. d. Phys. (4) 48, 983, 1915.

⁶⁾ L. Holborn, K. Scheel, F. Henning, Wärmetabellen der Physik.-Techn. Reichsanstalt. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1919.

Damit wird

$$C_v = 5,8546 + 0,000649 T.$$

Es scheint sich also mit einiger Sicherheit der von der Theorie geforderte lineare Anstieg mit der Temperatur zu ergeben.

Nach der Formel (17) soll das konstante Glied dieser Formel gleich der Dulong-Petitschen Konstanten $3R = 5,96$ sein; tatsächlich ist es um 2 Proz. kleiner. Die gemessenen Werte selber liegen aber viel höher als $3R$, z. B. für $T = 1000^\circ$ ist $C_v = 6,504$. Es scheint also, daß man durch geradlinige Extrapolation der bei höheren Temperaturen linear ansteigenden C_v -Kurve auf den absoluten Nullpunkt ziemlich genau den Dulong-Petitschen Wert bekommt.

Es wäre wünschenswert, daß diese Forderung der Theorie durch möglichst genaue Messungen an anderen Substanzen bei hohen Temperaturen geprüft würde.

Göttingen, Juli 1921.

Über die Schwingungen eines mechanischen Systems mit endlicher Amplitude und ihre Quantelung.

Von **M. Born** und **E. Brody** in Göttingen.

(Eingegangen am 9. Juli 1921.)

Einleitung. Man pflegt die Schwingungen eines mechanischen Systems um eine Gleichgewichtslage „unendlich klein“ zu nennen, solange ihre Amplitude so gering bleibt, daß die potentielle Energie als quadratische Form der Ausschläge angesehen werden kann. Wenn das nicht mehr der Fall ist, sondern Glieder von drittem oder höherem Grade in der potentiellen Energie berücksichtigt werden müssen, spricht man von „endlichen Amplituden“ der Schwingungen.

Die Lösung der Bewegungsgleichungen bietet in diesem Falle beträchtliche Schwierigkeiten, da es nichtlineare Differentialgleichungen sind¹⁾. Es gibt verschiedene physikalische Gebiete, in denen man auf diese mathematische Aufgabe stößt, z. B. in der Akustik die Theorie der Kombinationstöne²⁾; in der Molekularphysik tritt sie auf bei der Thermodynamik fester Körper³⁾ und der Theorie der Bandenspektren⁴⁾, und hierbei kommt die weitere Forderung hinzu, unter

¹⁾ Eine Behandlung des Problems mit Hilfe eines auf die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen angewandten Verfahrens sukzessiver Approximation findet sich in Lord Rayleighs *Theory of Sound* (2. Edition), und zwar für den Fall eines Freiheitsgrades in Chapter IV, § 67, 68 des ersten Bandes, für beliebig viele Freiheitsgrade im Appendix to Chapter V des zweiten Bandes. Der Ansatz ist etwas allgemeiner als der hier durchgeführte, da Rayleigh Schwingungen eines beliebigen Systems um eine Gleichgewichtslage behandelt, wobei die Koeffizienten der Geschwindigkeitskomponenten in der kinetischen Energie von den Koordinaten abhängen. Rayleigh führt die Rechnung allgemein nur bis zur zweiten Annäherung; die dritte Annäherung, die für die Anwendung der Quantentheorie maßgebend ist, gibt er nur für den Fall zweier Freiheitsgrade und konstanter Koeffizienten der kinetischen Energie. J. Horn (*Crelles Journ. f. d. reine u. angew. Math.* **126**, 194, 1903) gibt die Lösung der Bewegungsgleichungen durch trigonometrische Reihen an und untersucht einen speziellen Fall genau, in dem sich die Variablen separieren lassen.

²⁾ H. v. Helmholtz, *Monatsber. d. Kgl. Akad. d. Wiss. zu Berlin*, 22. Mai 1856, S. 279; *Wissensch. Abh.* **1**, XIV, 256.

³⁾ P. Debye, *Zustandsgleichung und Quantenhypothese*. Wolfskehl-Vorträge, Göttingen, Mai 1913 (Leipzig, B. G. Teubner, 1913).

⁴⁾ T. Heurlinger, *ZS. f. Phys.* **1**, 82, 1920; A. Kratzer, ebenda **3**, 289, 1920; vgl. auch A. Sommerfeld, *Atombau und Spektrallinien*, 2. Aufl., Zusatz 20, S. 550 (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1921).

allen möglichen Schwingungen gewisse quantentheoretisch ausgezeichnete hervorzuheben. Es scheint auf den ersten Blick, als wenn durch das Eingreifen der Quantentheorie das Problem noch schwieriger und verwickelter würde; aber das ist tatsächlich nicht der Fall, da bei allen Anwendungen, sowohl den thermodynamischen, als auch den optischen, gar nicht der Verlauf der Schwingungen im einzelnen bekannt zu sein braucht, sondern nur die Energie als Funktion der Quantenzahlen. Man weiß aus der Quantentheorie der „separierbaren“ Systeme, daß man tatsächlich den Ausdruck der Energie finden kann, ohne das Bewegungsgesetz bis ins einzelne verfolgen zu müssen; Sommerfelds Residuenmethode leistet in dieser Richtung alles erdenkliche. Nun ist aber kein Verfahren bekannt, das Problem der endlichen Schwingungen durch Separation der Variablen zu lösen; andererseits handelt es sich offenbar um den Fall eines bedingt periodischen Systems, für das Schwarzschild¹⁾ die Quantenbedingungen formuliert hat.

Wir haben daher ein Integrationsverfahren durch Annäherung gesucht, das sich an die Schwarzschildschen Quantenregeln anschließt und die Eigenschaft hat, die Energie als Funktion der Quantenzahlen mit einer größeren Annäherung zu liefern, als die Bewegung selbst bekannt zu sein braucht. Wir berichten hier über die mathematische Theorie als solche und behalten uns vor, auf einige Anwendungen zurückzukommen.

§ 1. Aufstellung der Näherungsgleichungen. Wir betrachten ein mechanisches System von f Freiheitsgraden mit den unabhängigen Koordinaten $q, q_2, \dots q_f$ und den zugehörigen Impulsen $p_1, p_2, \dots p_f$.

Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß die Koeffizienten der $p_1, \dots p_f$ in der kinetischen Energie von den $q_1, \dots q_f$ unabhängig sind; diese Forderung ist in dem für die Anwendungen wichtigen Falle eines gekoppelten Punktsystems ohne starre Bindungen erfüllt. Der allgemeine Fall erledigt sich übrigens ganz genau ebenso.

Das System habe eine Gleichgewichtslage bei

$$q_1 = 0, \quad q_2 = 0, \quad \dots q_f = 0.$$

Wir wollen die Schwingungen um diese untersuchen. Dazu denken wir uns die Energie nach Potenzen der $q_1, \dots q_f$ entwickelt. Man kann durch geeignete Wahl der Koordinaten (Normalkoordinaten) immer erreichen, daß die Glieder zweiten Grades, mit denen die Reihe an-

¹⁾ K. Schwarzschild, Zur Quantenhypothese. Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1916, S. 548.

fängt, aus einer Summe von Quadraten bestehen. In den Normalkoordinaten hat dann die Energie den Ausdruck

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^f (p_k^2 + \omega_k^2 q_k^2) + \lambda f_3(q_1, \dots, q_f) + \lambda^2 f_4(q_1, \dots, q_f) + \dots \quad (1)$$

Hier bedeutet f_3 ein Polynom dritten Grades, f_4 ein Polynom vierten Grades der q_1, q_2, \dots, q_f usw. Wir haben die Glieder höheren als zweiten Grades mit Potenzen eines Parameters λ multipliziert, um die Größenordnung bequemer übersehen zu können; am Schluß werden wir dann $\lambda = 1$ setzen.

Wir gehen jetzt mit Hilfe einer kanonischen Substitution zu neuen Variablen x_i, y_i über.

Die allgemeinste kanonische Substitution bekommt man bekanntlich, indem man eine willkürliche Funktion $F(q_1, q_2, \dots, q_f; y_1, y_2, \dots, y_f)$ wählt und aus den Gleichungen

$$\frac{\partial F}{\partial q_k} = p_k, \quad \frac{\partial F}{\partial y_k} = x_k$$

die x_k, y_k durch die p_k, q_k ausdrückt.

Wir gebrauchen folgende, von Poincaré¹⁾ angegebene Transformation:

$$F(q_k, y_k) = \frac{1}{2} \sum_k \omega_k q_k^2 \operatorname{tg} y_k;$$

daraus folgt

$$p_k = \omega_k q_k \operatorname{tg} y_k, \quad x_k = \frac{1}{2} \omega_k q_k^2 \frac{1}{\cos^2 y_k}.$$

Berechnet man aus der zweiten Gleichung q_k und setzt den Wert in die erste ein, so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} q_k &= \sqrt{\frac{2x_k}{\omega_k} \cos y_k} \\ p_k &= \sqrt{2\omega_k x_k \sin y_k} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Diese kanonische Transformation hat nun die Eigenschaft, daß sie die von λ freien Glieder der Energie (1) in eine lineare Funktion der Impulse x_k verwandelt; denn es ist nach (2)

$$\frac{1}{2} (p_k^2 + \omega_k^2 q_k^2) = \omega_k x_k.$$

Daher wird der Ausdruck der Energie:

$$H = \sum_k \omega_k x_k + \lambda f_3 \left(\sqrt{\frac{2x_k}{\omega_k} \cos y_k} \right) + \lambda^2 f_4 \left(\sqrt{\frac{2x_k}{\omega_k} \cos y_k} \right) + \dots$$

¹⁾ H. Poincaré, *Leçons de Mécanique Céleste*, Tome I, Chap. I, § 6, S. 5 (Paris, Gauthier-Villars, 1905).

Die Hamilton-Jacobische partielle Differentialgleichung für die Wirkungsfunktion S lautet:

$$\sum_k \omega_k \frac{\partial S}{\partial y_k} + \lambda f_3 \left(\sqrt{\frac{2}{\omega_k} \frac{\partial S}{\partial y_k}} \cos y_k \right) + \lambda^2 f_4 \left(\sqrt{\frac{2}{\omega_k} \frac{\partial S}{\partial y_k}} \cos y_k \right) + \dots = W. \quad (3)$$

Wir müssen eine vollständige Lösung dieser Gleichung suchen, d. h. eine solche, die außer von y_1, \dots, y_f von f Integrationskonstanten $\alpha_1, \dots, \alpha_f$ abhängt; wir wollen aber nicht, wie es vielfach üblich ist, die Energiekonstante W selber als eine der Größen α_k wählen, sondern es gleich so einrichten, daß die α_k den Charakter von „Wirkungsvariablen“ im Sinne Schwarzschilds bekommen. Dann ist W als eine zu bestimmende Funktion der $\alpha_1, \dots, \alpha_f$ anzusehen.

Die Lösung der Gleichung (3) setzen wir als Potenzreihe nach λ an in der Form

$$S = S_0 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \dots \quad (4)$$

Zugleich entwickeln wir auch W nach λ :

$$W = W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2 + \dots \quad (5)$$

Indem man die Entwicklung

$$\sqrt{\frac{\partial S}{\partial y_k}} = \sqrt{\frac{\partial S_0}{\partial y_k}} \left(1 + \frac{\lambda}{2} \frac{\frac{\partial S_1}{\partial y_k}}{\frac{\partial S_0}{\partial y_k}} + \dots \right)$$

benutzt, erhält man aus (3) durch Nullsetzen der Koeffizienten der Potenzen von λ der Reihe nach folgende Näherungsgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \sum_k \omega_k \frac{\partial S_0}{\partial y_k} &= W_0, \\ \sum_k \omega_k \frac{\partial S_1}{\partial y_k} &= W_1 - f_3 \left(\sqrt{\frac{2}{\omega_k} \frac{\partial S_0}{\partial y_k}} \cos y_k \right), \\ \sum_k \omega_k \frac{\partial S_2}{\partial y_k} &= W_2 - \sum_k \frac{\partial f_3}{\partial q_k} \left(\sqrt{\frac{2}{\omega_k} \frac{\partial S_0}{\partial y_k}} \cos y_k \right) \cdot \frac{1}{2} \frac{\frac{\partial S_1}{\partial y_k}}{\frac{\partial S_0}{\partial y_k}} \cdot \sqrt{\frac{2}{\omega_k} \frac{\partial S_0}{\partial y_k}} \cos y_k \\ &\quad - f_4 \left(\sqrt{\frac{2}{\omega_k} \frac{\partial S_0}{\partial y_k}} \cos y_k \right) \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Diese lassen sich offenbar sukzessiv lösen; denn die linke Seite ist immer derselbe lineare Differentialausdruck, und die rechte Seite ist bekannt, wenn die vorhergehenden Gleichungen gelöst sind.

§ 2. Lösung der Näherungsgleichungen. Die Differentialgleichung erster Näherung wird gelöst durch den Ansatz

$$S_0 = \sum_k \alpha_k y_k \quad (7)$$

mit f Konstanten $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_f$; durch Einsetzen erhält man für die Energiekonstante in erster Näherung den Ausdruck

$$W_0 = \sum_k \alpha_k \omega_k. \quad (8)$$

Da wir somit schon f Integrationskonstanten, also eine vollständige Lösung haben, werden wir bei der Lösung der folgenden Näherungsgleichungen nur partikuläre Lösungen ohne neue Integrationskonstanten zu suchen haben; insbesondere müssen wir die Energiekoeffizienten W_1, W_2, \dots durch die $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_f$ ausdrücken.

Setzen wir den Ausdruck (7) in der rechten Seite der zweiten Näherungsgleichung (6) ein und benutzen die Abkürzung

$$A_k = \sqrt{\frac{2\alpha_k}{\omega_k}}, \quad (9)$$

so lautet diese:

$$\sum_k \omega_k \frac{\partial S_1}{\partial y_k} = W_1 - f_3(A_k \cos y_k). \quad (10)$$

Hier ist die rechte Seite ein Polynom dritten Grades der $\cos y_1, \dots, \cos y_f$ und läßt sich in eine trigonometrische Summe verwandeln. Um nun die Gleichung (10) durch eine (endliche) trigonometrische Reihe für S_1 ohne Einführung neuer Integrationskonstanten integrieren zu können, wird man W_1 so bestimmen, daß die rechte Seite von (10) kein konstantes Glied enthält, also

$$W_1 = \overline{f_3(A_k \cos y_k)} \quad (11)$$

setzen, wo der Strich die Bildung des Mittelwerts bezüglich aller y_k andeutet. Nun ist aber offenbar dieser Mittelwert Null, weil f_3 ein Polynom ungerader Ordnung ist; daher ergibt sich

$$W_1 = 0. \quad (12)$$

Die Störungsglieder haben also in erster Näherung keinen Einfluß auf den Wert der Energie, ein Satz, dessen Analogon in der Bohrschen Atomtheorie wohl bekannt ist¹⁾.

Die gefundene trigonometrische Reihe für S_1 [die Ausrechnung s. § 3, Formel (19) und (22)] ist nun auf der rechten Seite der nächsten Näherungsgleichung

$$\sum_k \alpha_k \frac{\partial S_2}{\partial y_k} = W_2 - \sum_k \frac{\partial f_3}{\partial q_k} \cdot \frac{\partial S_1}{\partial y_k} \cdot \frac{A_k}{2\alpha_k} \cos y_k - f_4(A \cos y_k) \quad (13)$$

¹⁾ N. Bohr, On the Quantum Theory of Line-Spectra. D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, Naturvidensk. og Mathem. Afd., 8. Raekke, IV, 1, 1918; vgl. insbesondere Part II, § 2.

einzusetzen. Die Lösung durch eine trigonometrische Reihe für S_2 ohne neue Konstanten ist wieder nur möglich, wenn

$$W_2 = \sum_k \frac{A_k}{2\alpha_k} \frac{\partial f_3}{\partial q_k} \frac{\partial S_1}{\partial y_k} \cos y_k - f_4(A_k \cos y_k) \quad (14)$$

gesetzt wird. Dadurch wird der Koeffizient von λ^2 in der Entwicklung der Energie durch die f Größen $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_f$ ausgedrückt.

Indem man die Lösung von (13) in die rechte Seite der nächsten Näherungsgleichung einsetzt und wieder W_3 durch die Bedingung bestimmt, daß der Mittelwert der Glieder rechter Hand verschwindet, läßt sich auch S_3 als trigonometrische Reihe bestimmen; und so kann man offenbar beliebig fortfahren.

Wenn man nun die Energie nur bis auf Glieder von höherer als zweiter Ordnung berechnen will, so braucht man die Gleichung (13) für S_2 gar nicht mehr aufzulösen; vielmehr bestimmt sich W_2 durch (14) als Mittelwert eines Ausdrucks, der nur S_0 und S_1 enthält. Durch den Verzicht auf eine genaue Kenntnis der Bewegung kann man also W_2 durch eine relativ höchst einfache Rechnung finden, die wir jetzt ausführen wollen.

§ 3. Berechnung der Wirkungsfunktion in erster und zweiter Näherung. Wir schreiben das Polynom dritten Grades f_3 ausführlich:

$$f_3 = \sum_k a_k q_k^3 + \sum_{kl} a_{kl} q_k^2 q_l + \sum_{klm} a_{klm} q_k q_l q_m; \quad (15)$$

dabei treffen wir die Verabredung, daß verschieden bezeichnete Indizes auch stets verschiedene der Zahlen $1, 2, \dots, f$ bedeuten sollen. Ferner ist a_{klm} symmetrisch in allen drei Indizes, während a_{kl} von a_{lk} verschieden ist.

Wir benutzen die Identität

$$4 \cos y_1 \cos y_2 \cos y_3 = \cos(y_1 + y_2 + y_3) + \cos(-y_1 + y_2 + y_3) + \cos(y_1 - y_2 + y_3) + \cos(y_1 + y_2 - y_3), \quad (16)$$

um das Polynom

$$f_3(A_k \cos y_k) = \sum_k a_k A_k^3 \cos^3 y_k + \sum_{kl} a_{kl} A_k^2 A_l \cos^2 y_k \cos y_l + \sum_{klm} a_{klm} A_k A_l A_m \cos y_k \cos y_l \cos y_m$$

in eine trigonometrische Reihe umzuformen. Es ergibt sich:

$$\begin{aligned} f_3(A_k \cos y_k) = & \frac{1}{4} \sum_k a_k A_k^3 (\cos 3 y_k + 3 \cos y_k) \\ & + \frac{1}{4} \sum_{kl} a_{kl} A_k^2 A_l [\cos(2 y_k + y_l) + \cos(2 y_k - y_l) + 2 \cos y_l] \\ & + \frac{1}{4} \sum_{klm} a_{klm} A_k A_l A_m [\cos(y_k + y_l + y_m) + 3 \cos(y_k + y_l - y_m)] \end{aligned}$$

oder umgeordnet

$$f_3(A_k \cos y_k) = \left. \begin{aligned} & \frac{1}{4} \sum_k A_k (3 a_k A_k^2 + 2 \sum_l a_{lk} A_l^2) \cos y_k + \frac{1}{4} \sum_k a_k A_k^3 \cos 3 y_k \\ & + \frac{1}{4} \sum_{kl} a_{kl} A_k^2 A_l [\cos (2 y_k + y_l) + \cos (2 y_k - y_l)] \\ & + \frac{1}{4} \sum_{klm} a_{klm} A_k A_l A_m [\cos (y_k + y_l + y_m) \\ & \qquad \qquad \qquad + 3 \cos (y_k + y_l - y_m)]. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Die Lösung der Gleichung (10), die wegen (12) jetzt

$$\sum_k \omega_k \frac{\partial S_1}{\partial y_k} = -f_3(A_k \cos y_k) \quad (18)$$

lautet, setzen wir an in der Form:

$$S_1 = \left. \begin{aligned} & \sum_k s_k \sin y_k + \sum_k \sigma_k \sin 3 y_k \\ & + \sum_{kl} [s_{kl} \sin (2 y_k + y_l) + \sigma_{kl} \sin (2 y_k - y_l)] \\ & + \sum_{klm} [s_{klm} \sin (y_k + y_l + y_m) + \sigma_{klm} \sin (y_k + y_l - y_m)]; \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

dabei soll s_{klm} symmetrisch sein in allen drei Indizes, σ_{klm} nur in den beiden ersten, während s_{kl} und σ_{kl} nicht symmetrisch sind. Nun ergibt sich durch Differenzieren:

$$\frac{\partial S_1}{\partial y_k} = \left. \begin{aligned} & s_k \cos y_k + 3 \sigma_k \cos 3 y_k \\ & + \sum_l [2 s_{kl} \cos (2 y_k + y_l) + s_{lk} \cos (2 y_l + y_k) \\ & \qquad \qquad \qquad + 2 \sigma_{kl} \cos (2 y_k - y_l) - \sigma_{lk} \cos (2 y_l - y_k)] \\ & + \sum_{klm} [3 s_{klm} \cos (y_k + y_l + y_m) + 2 \sigma_{klm} \cos (y_k + y_l - y_m) \\ & \qquad \qquad \qquad - \sigma_{lmk} \cos (y_l + y_m - y_k)]. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Daher wird

$$\sum_k \omega_k \frac{\partial S_1}{\partial y_k} = \left. \begin{aligned} & \sum_k \omega_k s_k \cos y_k + 3 \sum_k \omega_k \sigma_k \cos 3 y_k \\ & + \sum_{kl} [(2 \omega_k + \omega_l) s_{kl} \cos (2 y_k + y_l) \\ & \qquad \qquad \qquad + (2 \omega_k - \omega_l) \sigma_{kl} \cos (2 y_k - y_l)] \\ & + \sum_{klm} [(\omega_k + \omega_l + \omega_m) s_{klm} \cos (y_k + y_l + y_m) \\ & \qquad \qquad \qquad + (\omega_k + \omega_l - \omega_m) \sigma_{klm} \cos (y_k + y_l - y_m)]. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Setzt man (17) und (21) in (18) ein, so erhält man durch Koeffizientenvergleichung:

$$\left. \begin{aligned} s_k \omega_k &= -\frac{1}{4} A_k (3 a_k A_k + 2 \sum_l a_{lk} A_l^2), \\ \sigma_k 3 \omega_k &= -\frac{1}{4} a_k A_k^3, \\ s_{kl} (2 \omega_k + \omega_l) &= -\frac{1}{4} a_{kl} A_k^2 A_l, \\ \sigma_{kl} (2 \omega_k - \omega_l) &= -\frac{1}{4} a_{kl} A_k^2 A_l, \\ s_{klm} (\omega_k + \omega_l + \omega_m) &= -\frac{1}{4} a_{klm} A_k A_l A_m, \\ \sigma_{klm} (\omega_k + \omega_l - \omega_m) &= -\frac{3}{4} a_{klm} A_k A_l A_m. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Damit ist S_1 nach (19) bestimmt.

§ 4. Berechnung des Energiebeitrages der Glieder dritten Grades. Jetzt kann die Größe W_2 nach (14) unmittelbar berechnet werden. Es ist bequem, W_2 in zwei Teile zu zerlegen,

$$W_2 = W'_2 + W''_2, \quad (23)$$

von denen der erste durch die Koeffizienten von f_3 , der zweite durch die von f_4 bestimmt wird; nach (14) ist

$$\left. \begin{aligned} W'_2 &= \sum_k \frac{A_k}{2\alpha_k} \frac{\partial f_3}{\partial q_k} \frac{\partial S_1}{\partial y_k} \cos y_k, \\ W''_2 &= f_4(A_k \cos y_k). \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Wir bilden zunächst

$$\frac{\partial f_3}{\partial q_k} = 3\alpha_k q_k^2 + \sum_l (2\alpha_{kl} q_k q_l + \alpha_{lk} q_l^2) + 3 \sum_{lm} \alpha_{klm} q_l q_m.$$

Hierin setzen wir $q_k = A_k \cos y_k$ und multiplizieren den Ausdruck zugleich mit $\cos y_k$; dann wird

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_3}{\partial q_k} \cdot \cos y_k &= 3\alpha_k A_k^2 \cos^3 y_k + \sum_l (2\alpha_{kl} A_k A_l \cos^2 y_k \cos y_l \\ &\quad + \alpha_{lk} A_l^2 \cos y_k \cos^2 y_l) + 3 \sum_{lm} \alpha_{klm} A_l A_m \cos y_k \cos y_l \cos y_m. \end{aligned}$$

Indem wir hier die Hilfsformel (16) anwenden, erhalten wir:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_3}{\partial q} \cos y_k &= \frac{1}{4} \left\{ 3\alpha_k A_k^2 (\cos 3y_k + 3 \cos y_k) \right. \\ &\quad + \sum_l \{ 2\alpha_{kl} A_k A_l [\cos (2y_k + y_l) + \cos (2y_k - y_l) + 2 \cos y_l] \\ &\quad \quad \quad + \alpha_{lk} A_l^2 [\cos (2y_l + y_k) + \cos (2y_l - y_k) + 2 \cos y_k] \} \\ &\quad \left. + 3 \sum_{lm} \alpha_{klm} A_l A_m [\cos (y_k + y_l + y_m) + 2 \cos (y_k + y_l - y_m) \right. \\ &\quad \quad \quad \left. + \cos (y_l + y_m - y_k)] \right\}, \end{aligned}$$

oder geordnet:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial f_3}{\partial q_k} \cos y_k &= \frac{1}{4} \left\{ (9\alpha_k A_k^2 + 2 \sum_l \alpha_{lk} A_l^2) \cos y_k + 4 A_k \sum_l \alpha_{kl} A_l \cos y_l \right. \\ &\quad \quad \quad \left. + 3\alpha_k A_k^2 \cos 3y_k \right. \\ &\quad + \sum_l \{ 2\alpha_{kl} A_k A_l [\cos (2y_k + y_l) + \cos (2y_k - y_l)] \\ &\quad \quad \quad + \alpha_{lk} A_l^2 [\cos (2y_l + y_k) + \cos (2y_l - y_k)] \} \\ &\quad \left. + 3 \sum_{lm} \alpha_{klm} A_l A_m [\cos (y_k + y_l + y_m) + 2 (y_k + y_l - y_m) \right. \\ &\quad \quad \quad \left. + \cos (y_l + y_m - y_k)] \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

Hier treten ganz dieselben Glieder auf wie in dem Ausdruck (20)

für $\frac{\partial S_1}{\partial y_k}$. Wegen der bekannten Formel

$$\begin{aligned} &\cos(n_1 y_1 + n_2 y_2 + n_3 y_3) \cos(m_1 y_1 + m_2 y_2 + m_3 y_3) \\ &= \begin{cases} \frac{1}{2} & \text{für } n_1 = m_1, n_2 = m_2, n_3 = m_3, \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \end{aligned}$$

kann man nun den in W'_2 (24) auftretenden Mittelwert sehr einfach gewinnen, indem man die halbe Summe der Produkte entsprechender Koeffizienten der Reihen (20) und (25) bildet.

So bekommt man:

$$W'_2 = \frac{1}{8} \sum_k \frac{A_k}{2\alpha_k} \left\{ s_k (9 a_k A_k^2 + 2 \sum_l a_{lk} A_l^2) + 9 \sigma_k a_k A_k^2 \right. \\ \left. + \sum_l [4 a_{kl} A_k A_l (s_{kl} + \sigma_{kl}) + a_{lk} A_l^2 (s_{lk} - \sigma_{lk})] \right. \\ \left. + 3 \sum_{lm} a_{klm} A_l A_m (3 s_{klm} + 4 \sigma_{klm} - \sigma_{lmk}) \right\}.$$

Nun geben die Formeln (22)

$$s_k + \sigma_k = -\frac{A_k}{2\omega_k} \left(\frac{9}{8} a_k A_k^2 + \sum_l a_{lk} A_l^2 \right), \\ s_{kl} + \sigma_{kl} = -a_{kl} A_k^2 A_l \frac{\omega_k}{4\omega_k^2 - \omega_l^2}, \\ s_{kl} - \sigma_{kl} = \frac{1}{2} a_{kl} A_k^2 A_l \frac{\omega_l}{4\omega_k^2 - \omega_l^2}, \\ 3 s_{klm} + 4 \sigma_{klm} - \sigma_{lmk} = -\frac{3}{4} a_{klm} A_k A_l A_m \left(\frac{1}{\omega_k + \omega_l + \omega_m} \right. \\ \left. + \frac{4}{\omega_k + \omega_l - \omega_m} - \frac{1}{\omega_l + \omega_m - \omega_k} \right).$$

Setzt man das ein und beachtet, daß nach (9) $\frac{A_k^2}{2\alpha_k} = \frac{1}{\omega_k}$ ist, so erhält man:

$$W'_2 = -\frac{1}{8} \sum_k \frac{1}{\omega_k} \left\{ \frac{9}{2} \frac{a_k}{\omega_k} A_k^2 \left(\frac{9}{8} a_k A_k^2 + \sum_l a_{lk} A_l^2 \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{2\omega_k} (3 a_k A_k^2 + 2 \sum_l a_{lk} A_l^2) \sum_l a_{lk} A_l^2 \right. \\ \left. + 4 A_k^2 \omega_k \sum_l \frac{a_{kl}^2}{4\omega_k^2 - \omega_l^2} A_l^2 - \frac{1}{2} \omega_k \sum_l \frac{a_{lk}^2}{4\omega_l^2 - \omega_k^2} A_l^4 \right. \\ \left. + \frac{9}{4} \sum_{lm} a_{klm}^2 A_l^2 A_m^2 \left(\frac{1}{\omega_k + \omega_l + \omega_m} + \frac{4}{\omega_k + \omega_l - \omega_m} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{\omega_l + \omega_m - \omega_k} \right) \right\}.$$

Das ist eine quadratische Form der A_k^2 ; wenn wir sie ordnen, müssen wir beachten, daß die Indizes k, l, m immer verschiedene Werte haben, außer in dem Gliede

$$\left(\sum_l a_{lk} A_l^2 \right)^2 = \sum_{lm} a_{lk} a_{mk} A_l^2 A_m^2,$$

wo offenbar $l = m$ erlaubt ist; wir zerlegen dieses Glied daher in

$$\sum_l a_{lk}^2 A_l^4 + \sum_{lm} a_{lk} a_{mk} A_l^2 A_m^2,$$

wo jetzt wieder stets $l \neq m$ ist. Dann gelangt man durch geeignete Vertauschung der Summationsindizes zu folgender Darstellung:

$$W'_2 = -\frac{1}{8} \left\{ \frac{1}{2} \sum_k \left[15 \frac{a_k^2}{\omega_k^2} + \sum_l a_{kl}^2 \left(\frac{2}{\omega_l^2} - \frac{1}{4\omega_k^2 - \omega_l^2} \right) \right] A_k^4 \right. \\ \left. + \sum_{kl} \left[\frac{6 a_k a_{lk}}{\omega_k^2} + \frac{4 a_k^2}{4\omega_k^2 - \omega_l^2} + \sum_m \frac{a_{lm} a_{km}}{\omega_m^2} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{9}{2} \sum_m a_{klm}^2 \left(\frac{2}{\omega_m(\omega_k + \omega_l - \omega_m)} - \frac{1}{(\omega_k + \omega_l)^2 - \omega_m^2} \right) \right] A_k^2 A_l^2 \right\}.$$

Setzen wir hier noch nach (9) $A_k^2 = \frac{2\alpha_k}{\omega_k}$, so erhalten wir

$$W'_2 = \frac{1}{2} \sum_{kl} \omega_{kl}' \alpha_k \alpha_l, \quad (26)$$

wo

$$\left. \begin{aligned} \omega_{kk}' &= -\frac{1}{2\omega_k^2} \left\{ 15 \frac{a_k^2}{\omega_k^2} + \sum_l a_{kl}^2 \left(\frac{2}{\omega_l^2} - \frac{1}{4\omega_k^2 - \omega_l^2} \right) \right\}, \\ \omega_{kl}' &= -\frac{1}{2\omega_k \omega_l} \left\{ 6 \left(\frac{a_k a_{lk}}{\omega_k^2} + \frac{a_l a_{kl}}{\omega_l^2} \right) + 4 \left(\frac{a_{kl}^2}{4\omega_k^2 - \omega_l^2} + \frac{a_{lk}^2}{4\omega_l^2 - \omega_k^2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \sum_m \left[2 \frac{a_{km} a_{lm}}{\omega_m^2} + 9 a_{klm}^2 \left(\frac{2}{\omega_m(\omega_k + \omega_l - \omega_m)} - \frac{1}{(\omega_k + \omega_l)^2 - \omega_m^2} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Die Formeln zeigen, daß die Methode versagt, sobald eine Frequenz ω_k genau doppelt so groß ist, wie eine andere, oder die Summe zweier Frequenzen gleich einer dritten. Wir wollen auf diese singulären Fälle hier nicht eingehen.

§ 5. Berechnung des Energiebeitrags der Glieder vierten Grades. Wir schreiben das Polynom vierten Grades f_4 ausführlich:

$$\left. \begin{aligned} f_4 &= \sum_k b_k q_k^4 + \sum_{kl} (b_{kl} q_k^2 q_l^2 + b_{kl}' q_k^3 q_l) + \sum_{klm} b_{klm} q_k^2 q_l q_m \\ &\quad + \sum_{klmn} b_{klmn} q_k q_l q_m q_n. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Hier sollen wieder verschieden bezeichnete Indizes verschiedene Werte haben; ferner ist $b_{kl} = b_{lk}$, $b_{klm} = b_{kml}$, und b_{klmn} in allen vier Indizes symmetrisch.

Zur Berechnung von W''_2 hat man nach (24) in (28) $q_k = A_k \cos y_k$ einzusetzen und den Mittelwert zu bilden. Das ist in diesem Falle besonders einfach; denn der Mittelwert jedes Gliedes, das eine der q_k in ungerader Potenz enthält, ist Null, ferner ist

$$\overline{\cos^2 y} = \frac{1}{2}, \quad \overline{\cos^4 y} = \frac{3}{8}.$$

Daher erhält man

$$W''_2 = \frac{3}{8} \sum_k b_k A_k^4 + \frac{1}{4} \sum_{kl} b_{kl} A_k^2 A_l^2.$$

Setzt man hierin nach (9) $A_k^2 = \frac{2\alpha_k}{\omega_k}$, so wird

$$W_2'' = \frac{1}{2} \sum_{kl} \omega_{kl}'' \alpha_k \alpha_l, \quad (29)$$

wo

$$\left. \begin{aligned} \omega_{kk}'' &= 3 \frac{b_k}{\omega_k^2}, \\ \omega_{kl}'' &= 2 \frac{b_{kl}}{\omega_k \omega_l} \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Damit ist die Energie bis auf Glieder von höherer als zweiter Ordnung in λ bestimmt.

Die Frage nach der Konvergenz des Verfahrens haben wir nicht zu beantworten versucht.

§ 6. Anwendung der Quantentheorie. Vereinigt man die gefundenen Ausdrücke (26) und (29) nach (23), so erhält man

$$W_2 = \frac{1}{2} \sum_{kl} \omega_{kl} \alpha_k \alpha_l, \quad (31)$$

wo

$$\omega_{kl} = \omega_{kl}' + \omega_{kl}'', \quad (32)$$

ist.

Die gesamte Energie¹⁾ ist wegen (12)

$$W = W_0 + \lambda^2 W_2 + \dots$$

Vernachlässigen wir die Glieder von höherer als zweiter Ordnung und setzen $\lambda = 1$, so erhalten wir aus (8) und (31):

$$W = \sum_k \omega_k \alpha_k + \frac{1}{2} \sum_{kl} \omega_{kl} \alpha_k \alpha_l. \quad (33)$$

In dieser Annäherung wird die Energie also die Summe einer Linearform und einer quadratischen Form der f Konstanten $\alpha_1, \dots, \alpha_f$.

Die Wirkungsfunktion ist

$$S = S_0 + \lambda S_1 + \lambda^2 S_2 + \dots,$$

wobei S_0 nach (7) eine lineare Funktion der y_1, \dots, y_f ist, während S_1, S_2, \dots sämtlich endliche, trigonometrische Reihen der y_1, \dots, y_f ohne konstantes Glied sind. Daher hat S die Form

$$S = \sum_k \alpha_k y_k + P(y_1, \dots, y_f; \alpha_1, \dots, \alpha_f), \quad (34)$$

wo P eine Funktion bedeutet, die in den y_k periodisch mit der Periode 2π ist.

¹⁾ Durch das Fehlen der Glieder erster Ordnung im Ausdruck der Energie rechtfertigt sich nachträglich die Methode, die Debye bei seiner Theorie der Zustandsgleichung fester Körper eingeschlagen hat. (Wolfskehl-Vorträge zu Göttingen, 1913, B. G. Teubner, Leipzig.) Er führt dort in der potentiellen Energie Glieder dritten Grades ein, vernachlässigt aber diese bei der Anwendung der Quantentheorie. Soweit er auch die Glieder vierten Grades mitführt, sind seine Resultate anfechtbar.

Daraus folgt aber¹⁾, daß die α_k „Wirkungsvariable“ im Sinne Schwarzschilds und die zugehörigen konjugierten Größen

$$w_k = \frac{\partial S}{\partial \alpha_k} = y_k + \frac{\partial P}{\partial \alpha_k} \quad (35)$$

„Winkelvariable“ sind. Das System ist bedingt periodisch, d. h. die ursprünglichen Variablen x_k, y_k oder p_k, q_k werden Funktionen der α_k, w_k , die in den w_k periodisch von der Periode 2π sind; man gewinnt diese Funktionen durch Auflösen der Gleichungen

$$x_k = \frac{\partial S}{\partial y_k}, \quad w_k = \frac{\partial S}{\partial \alpha_k} \quad (36)$$

nach x_k und y_k . Die Bewegungsgleichungen in den kanonischen Variablen α_k, w_k lauten:

$$\frac{d\alpha_k}{dt} = -\frac{\partial W}{\partial w_k} = 0, \quad \frac{dw_k}{dt} = \frac{\partial W}{\partial \alpha_k} = \Omega_k; \quad (37)$$

die α_k sind Konstante, die w_k lineare Funktionen der Zeit:

$$w_k = \Omega_k t + \beta_k. \quad (38)$$

Die Ω_k sind die Frequenzen bis auf Glieder von höherer als zweiter Ordnung; aus (33) und (37) erhält man:

$$\Omega_k = \omega_k + \sum_l \omega_{kl} \alpha_l. \quad (39)$$

Die wirkliche Darstellung der Bewegung in derselben Näherung würde einmal die langwierige Berechnung von S_2 , sodann die verwickelte Eliminationsrechnung bei der Auflösung der Gleichungen (36) erfordern.

Für die Anwendung der Quantentheorie ist das aber nicht notwendig. Denn nach Schwarzschild gelten die Quantenbedingungen, daß der ganze Variabilitätsbereich jeder Größe α_k so in Intervalle zu teilen ist, daß von Grenze zu Grenze integriert stets

$$\int d\alpha_k = \frac{h}{2\pi}$$

ist. Nun ist aber nach (34) und (36)

$$x_k = \alpha_k + \frac{\partial P}{\partial y_k}.$$

Die x_k können nur positive Werte annehmen, wie aus einem Blick auf die kanonische Substitution (2) hervorgeht; dasselbe wird auch für die α_k gelten, weil diese in erster Näherung mit den x_k übereinstimmen. Folglich ist der Variabilitätsbereich der α_k :

$$0 \leq \alpha_k \leq \infty,$$

¹⁾ Vgl. die zitierte Abhandlung von Schwarzschild, insbesondere § 6.

und man erhält die Quantenbedingungen:

$$\alpha_k = \frac{h}{2\pi} n_k, \quad (40)$$

wo n_1, n_2, \dots, n_f ganze Zahlen sind.

Führt man nun statt der Frequenzen (in 2π sec) die Schwingungszahlen (in 1 sec) ein und setzt entsprechend

$$\left. \begin{aligned} 2\pi\nu_k &= \omega_k, \\ 4\pi^2\nu_{kl} &= \omega_{kl}, \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

so erhält man für die Energie nach (33):

$$W = h \sum_k \nu_k n_k + \frac{1}{2} h^2 \sum_{kl} \nu_{kl} n_k n_l. \quad (42)$$

Diese Formel kann als Ausgangspunkt für alle optischen und thermodynamischen Anwendungen dienen.

Für den Fall eines Freiheitsgrades ist das Resultat, soweit es von den Gliedern dritter Ordnung des Potentials herrührt, schon in einer Arbeit von S. Boguslawski¹⁾ über Pyroelektrizität enthalten. Die Berücksichtigung der Glieder vierter Ordnung nach den gewöhnlichen Quantenmethoden erfordert bereits sehr umfangreiche Rechnungen und scheint sich in der Literatur nicht zu finden.

Wir möchten zum Schluß darauf hinweisen, daß die Existenz von „Energiequanten $h\nu$ “ durch die Formel (42) in besonders anschaulicher Weise widerlegt wird. Diese sind durchaus auf den Fall des streng harmonisch schwingenden Resonators beschränkt.

Göttingen, Juli 1921.

¹⁾ S. Boguslawski, Phys. ZS. **15**, 569, 1914.

Die Verdampfungswärme des Natriums und die Übergangswahrscheinlichkeit des Na-Atoms aus dem Resonanz- in den Normalzustand auf Grund optischer Messungen.

Von **R. Ladenburg** und **R. Minkowski** in Breslau.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 25. Mai 1921.)

Die selektive Absorption von Spektrallinien kommt nach der klassischen Theorie dadurch zustande, daß bei Anwesenheit von N Molekülen (pro cem) eine gewisse Zahl \mathfrak{N} von Dispersionselektronen in Mitschwingung gerät und die aufgenommene Energie allseitig ausstrahlt (Resonanz) bzw. durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen auf unbekannte Weise in Wärme umwandelt. Diese Umwandlung wird durch die Dämpfungskonstante ν' charakterisiert¹⁾, deren Größe die Breite der Absorptionslinie bestimmt. Quantitative Absorptionsmessungen können also die zwei Konstanten \mathfrak{N} [bzw. nach Voigt¹⁾ $q = \frac{4\pi e^2 \mathfrak{N}}{m}$] und ν' liefern [vgl. die wichtigen Untersuchungen Füchtbauers und seiner Mitarbeiter²⁾].

Quantentheoretisch kommt selektive Absorption durch Übergänge der Moleküle aus einem energieärmeren Zustand i in einen energiereicheren Zustand k zustande; nach Einstein³⁾ geht von den im Zustand i vorhandenen N_i Molekülen in einem Zeitelement Δt in den Zustand k eine gewisse durch einen Wahrscheinlichkeitsfaktor b_{ik} charakterisierte Anzahl über, die im übrigen proportional N_i , Δt und der auffallenden Intensität ist. Füchtbauer⁴⁾ hat gezeigt, wie man aus Absorptionsmessungen diesen Wahrscheinlichkeitsfaktor berechnen kann. Dieser Faktor tritt, wie man leicht sieht, an die Stelle des klassischen Faktors \mathfrak{N} . Man kann nun diese Überlegungen in zwei Richtungen fortsetzen⁵⁾: 1. Indem man die Ergebnisse der klassischen Theorie für den Verlauf der anomalen Dispersion und Magneto-

¹⁾ W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, Leipzig 1908.

²⁾ Chr. Füchtbauer, Phys. ZS. **12**, 722, 1911; Chr. Füchtbauer und C. Schell, ebenda **14**, 1164, 1913; Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, ebenda **14**, 1168, 1913; Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914.

³⁾ A. Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1917.

⁴⁾ Chr. Füchtbauer, Phys. ZS. **21**, 322, 1920.

⁵⁾ Vgl. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 451, 1921, i. f. zitiert als a. a. O.

rotation¹⁾ in der Umgebung isolierter Spektrallinien als richtig annimmt, kann man auch aus der Größe dieser Erscheinungen, die \mathfrak{N} liefern, jenen Wahrscheinlichkeitsfaktor berechnen. 2. Statt des Wahrscheinlichkeitsfaktors b_{ik} , der für die durch „Einstrahlung“ bewirkten Übergänge $i \rightarrow k$ charakteristisch ist, kann man vermöge einer von Einstein (a. a. O.) für das Strahlungsgleichgewicht abgeleiteten Beziehung die Wahrscheinlichkeit $a_{k \rightarrow i}$ der spontanen, mit Emission der Frequenz $\nu_{k \rightarrow i}$ verknüpften Rückgänge $k \rightarrow i$ einführen. Berechnet man die von $N = N_i + N_k + \dots$ Molekülen im Strahlungsgleichgewicht pro Sekunde absorbierte Energie A und bildet den Ausdruck $\frac{Am}{\pi e^2 u_{ik}}$, wo u_{ik} die Strahlungsdichte der Frequenz ν_{ik} bedeutet²⁾, so ergibt sich³⁾, daß dieser experimentell bestimmbare Ausdruck in der klassischen Theorie gleich der Zahl \mathfrak{N} der Dispersionselektronen der betreffenden Frequenz (pro cem) ist und daß er andererseits quantentheoretisch folgenden Wert hat:

$$N_i \hbar \nu_{ik} b_{ik} \frac{m}{\pi e^2} \quad (1a)$$

$$\text{bzw. } N_i \frac{g_k}{g_i} a_{ki} \frac{m c^3}{8 \pi^2 e^2 \nu_{ik}^3} \quad (1b)$$

Wir werden im folgenden die Abkürzung

$$\frac{3 m c^3}{8 \pi^2 e^2 \nu_{ik}^3} = \tau \quad (1c)$$

benutzen, da dieser Ausdruck bekanntlich die Abklingungszeit τ eines klassischen Resonators der Frequenz ν_{ik} ist.

Durch Einführung der Wahrscheinlichkeit a_{ki} für die spontanen Rückgänge tritt zwar noch das Verhältnis $\frac{g_k}{g_i}$ der zurzeit unbekannten statistischen Gewichte auf, andererseits läßt aber das Korrespondenzprinzip gewisse Schlüsse auf die Größe des Faktors a_{ki} für die verschiedenen Atombahnen zu, falls diese bekannt sind.

Die Beziehung (1a) zur Wahrscheinlichkeit b_{ik} gilt in jedem Fall (vgl. auch Fuchtbauer, a. a. O.), indem b_{ik} den unter den Versuchsbedingungen gültigen Wert darstellt. Dagegen gilt die Beziehung (1b) zur Wahrscheinlichkeit a_{ki} der spontanen Übergänge $k \rightarrow i$ gemäß der Ableitung zunächst nur für das Strahlungsgleich-

¹⁾ W. Voigt, a. a. O.

²⁾ Dabei wird mit Bohr angenommen, daß die Spektrallinie ($k \rightarrow i$) zustande kommt durch Übergänge von Elektronen der Ladung e und der spezifischen Ladung e/m aus einer Bahn k in eine Bahn i .

³⁾ R. Ladenburg, a. a. O.

gewicht. Bei hohem Dampf- oder Gasdruck werden die Wahrscheinlichkeitsfaktoren vielleicht durch die Zusammenstöße beeinflusst, worüber noch Versuche im Gange sind. Bei den kürzlich in diesem Zusammenhang besprochenen Dispersionsversuchen an leuchtendem Wasserstoff¹⁾ werden die im Ausgangszustand der untersuchten Spektrallinien befindlichen Atome mit zweiquantigen Bahnen erst durch elektrische Entladungen geschaffen; ihre Zahl ist, wie die Versuche zeigen, durch die Stromdichte bestimmt, und diese tritt hier in gewissem Sinne an die Stelle der „Temperatur“; allerdings werden die Wahrscheinlichkeitsfaktoren vielleicht durch die elektrischen Felder der Entladung sekundär beeinflusst.

Die Aufgabe der im folgenden mitgeteilten Untersuchungen²⁾ war die möglichst genaue absolute Bestimmung der \mathfrak{N} -Werte der *D*-Linien bzw. der entsprechenden Wahrscheinlichkeitsfaktoren für den Resonanzzustand des Natriums ($2p$), und zwar unter möglichst weitgehender Veränderung der Temperatur des gesättigten Dampfes. Die so erhaltene Abhängigkeit der \mathfrak{N} -Werte von der Temperatur kann man als relative Dampfdruckkurve ansehen³⁾, wenn man der Theorie gemäß \mathfrak{N} als proportional der Zahl N der vorhandenen Natriummoleküle annimmt; denn der Ausgangszustand i ist der Normalzustand ($1,5s$) des Natriumatoms, und N_i kann im untersuchten Temperaturgebiet praktisch gleich der Gesamtzahl N der Moleküle gesetzt werden⁴⁾.

Gemessen wurde die magnetische Drehung der Polarisationssebene in der unmittelbaren Umgebung der *D*-Linien. Apparate und Versuchsanordnung sind im Prinzip in der auf Veranlassung des einen von uns (Ladenburg) im hiesigen Institut ausgeführten Dissertation von H. Senftleben⁵⁾ beschrieben. Während aber dort gefärbte Flammen untersucht wurden, befand sich hier der Natriumdampf in verschlossenen luftleeren Glasröhrchen in einem großen, auf konstanter Temperatur ($+0,1^\circ$) gehaltenen elektrischen Ofen, ähnlich wie bei Füchtbauers Absorptionsmessungen (l. c.). Besonderer Wert wurde auf die genaue Kenntnis und Konstanz der Temperatur und die Unabhängigkeit der Ergebnisse von der Auflösung, von Verunreinigungen des Dampfes u. a. gelegt. Man mißt auf der photographischen Platte die im Abstand δ vom Linienschwerpunkt durch ein bestimmtes Magnetfeld hervorgerufene Drehung χ der Polarisationssebene mittels

1) Vgl. R. Ladenburg, a. a. O.

2) Ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung, Meßmethoden, Fehlerquellen usw. wird R. Minkowski in den Annalen veröffentlichen.

3) Vgl. auch Chr. Füchtbauer u. H. Bartels, ZS. f. Phys. **4**, 334, 1921.

4) Vgl. Ladenburg, a. a. O., S. 454.

5) H. Senftleben, Ann. d. Phys. **47**, 949, 1915; Diss. Breslau 1915.

Nicolscher Prismen und Savartscher Platte. Bei einem Feld von 1200 Gauß variierte im untersuchten Temperaturintervall δ zwischen 0,6 und 4,3 Å und χ zwischen 10^0 und 360^0 . Aus diesen Messungen berechnet sich nach der klassischen Dispersionstheorie bei normalem Zeemaneffekt

$$\varrho = 4\pi N e^2/m = \chi \mu^2 \frac{8c}{e/m \cdot H \cdot l}, \quad (2)$$

wobei $\mu = \delta \frac{2\pi c}{\lambda^2}$, H die Feldstärke und l die Schichtdicke ist.

Diese Beziehung gilt unter den Voraussetzungen $v' \ll 4\mu^2$ und $H^2 \ll \left(\frac{2\mu}{e/m}\right)^2$, die bei den Versuchen erfüllt waren (vgl. S. 158). Wegen der Anomalie des Zeemaneffektes an den D -Linien tritt nach der Kopplungstheorie von Voigt für D_1 der Faktor $\frac{4}{3}$, für D_2 der Faktor $\frac{14}{12}$ in den Nenner der Gleichung (2). [Wegen Einzelheiten sowie wegen Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung der D -Linien sei auf die ausführliche Arbeit von Minkowski verwiesen. Der Wert $\frac{14}{12}$ bei D_2 ergibt sich, wenn man für das Intensitätsverhältnis der inneren und äußeren Komponenten des Quadruplets den von Hansen¹⁾ geschätzten Wert 3:1 benutzt; bei einem Verhältnis 2:1 lautet der Faktor $\frac{11}{9}$, bei 4:1 lautet er $\frac{17}{15}$. Für den Faktor $\frac{14}{12}$ spricht, daß sich mit ihm aus den vorliegenden Messungen das Verhältnis $\varrho_{D_2}:\varrho_{D_1}$ im Mittel zu 2,03 ergibt, in Übereinstimmung mit zahlreichen auf anderen Wegen ausgeführten Bestimmungen dieses Verhältnisses.] Bei den zurzeit vorliegenden Messungen wurde die Temperatur von 509 bis 695° abs. variiert, was einer Veränderung von ϱ im Verhältnis 1:500 entspricht. Um zu entscheiden, ob die hier gemessene Größe denselben Wert hat, der im Strahlungsgleichgewicht herrschen würde (vgl. auch S. 154), diente folgender Versuch. Das Licht der Bogenlampe durchsetzte vor Eintritt in das Versuchsrohr ein zweites Natriumdampfrohr; dadurch wurde praktisch alles absorbierbare D -Licht entfernt und infolgedessen für diesen Wellenlängenbereich Strahlungsgleichgewicht der Versuchstemperatur hergestellt. Der außerhalb der Linien gemessene Effekt blieb, wie erwartet, quantitativ unverändert, so daß die für das Strahlungsgleichgewicht abgeleiteten Formeln auch unter den Bedingungen des Experimentes Gültigkeit behalten.

Ergebnisse. Das unmittelbare Ergebnis der Messungen ist in Fig. 1 dargestellt, wo die Werte von $\log \varrho_2$ (d. h. für die kurzwellige Linie D_2) und $\log \varrho_1$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ eingetragen sind (vgl. auch

¹⁾ H. M. Hansen, Ann. d. Phys. 43, 169, 1914, speziell S. 195.

Tabelle 1). Die Werte genügen innerhalb der Meßgenauigkeit (6 bis 10 Proz. in ϱ) den Gleichungen

$$\log \varrho_2 = -\frac{5130}{T} + 32,66,$$

$$\log \varrho_1 = -\frac{5130}{T} + 32,36,$$

d. h. die Logarithmen von ϱ ändern sich der Erwartung entsprechend (s. o.), ebenso wie Dampfdrucke linear mit der reziproken Temperatur.

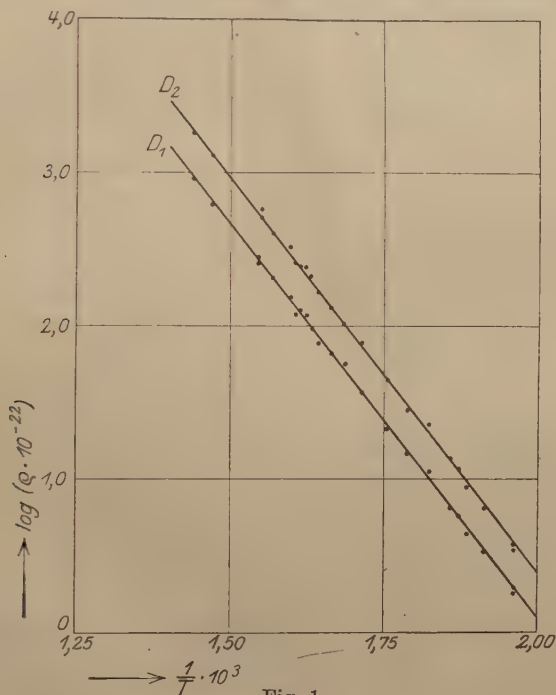


Fig. 1.

Die Genauigkeit des Proportionalitätsfaktors ist 1 bis 2 Proz., die der additiven Konstante 5 Einheiten der letzten Dezimale. Zugleich ergibt sich, wie schon erwähnt, das Verhältnis $\varrho_2:\varrho_1$ zu 2,03 unabhängig von der Temperatur. Die photographische Aufnahme der Absorptionslinien (ohne Nicols und Savartsche Platte) ergab bei den Temperaturen 620° bzw. 687° abs. als „Linienbreite“ von D_2 die Werte 0,85 bzw. 3,8 Å. Hieraus läßt sich unter Benutzung der erhaltenen ϱ Werte nach der klassischen Dispersionstheorie¹⁾ ν' der

¹⁾ Vgl. W. Voigt, Magneto-Elektrooptik 1908, S. 140. Auf Grund des Dopplereffektes allein wäre die Linienbreite von D_2 bei der höchsten Temperatur nur 0,1 bis 0,2 Å.

Größenordnung nach berechnen¹⁾. Es ergab sich $1,2 \cdot 10^7$ bzw. $4,3 \cdot 10^7$. (Aus der Lorentz'schen Theorie der Stoßdämpfung folgt hieraus für den „Wirkungsradius“ der Natriummoleküle etwa 1×10^{-7} .) Bei Benutzung dieser Werte für ν' und aus der angegebenen Feldstärke ergibt sich, daß die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Gleichung (2) vollständig erfüllt waren.

Tabelle 1.

T	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$Q_1 \cdot 10^{-22}$	$Q_2 \cdot 10^{-22}$	$p = \frac{(Q_1 + Q_2) T}{3,08 \cdot 10^{28}}$	$\log p T^{1,178}$
509,4	1,9631	1,90	3,62	0,000 913	0,152
522,3	1,9146	3,34	6,43	0,001 66	0,425
530,3	1,8857	4,40	8,85	0,002 28	0,570
534,3	1,8716	5,80	11,60	0,003 02	0,696
538,0	1,8587	6,54	13,8	0,003 56	0,770
548,1	1,8245	11,20	22,9	0,006 06	1,012
559,5	1,7873	15,0	28,2	0,007 85	1,135
569,9	1,7547	21,5	44,2	0,012 2	1,334
583,6	1,7135	37,3	77,1	0,021 7	1,598
593,2	1,6858	56,9	115	0,033 2	1,791
601,1	1,6636	66,2	132	0,038 7	1,864
608,4	1,6437	77,1	156	0,046 0	1,945
613,0	1,6313	95,6	213	0,061 3	2,074
615,5	1,6247	117	241	0,071 5	2,143
619,5	1,6142	127	243	0,074 3	2,163
622,9	1,6054	119	258	0,076 3	2,177
628,1	1,5921	156	331	0,099 0	2,294
637,7	1,5681	200	398	0,124 0	2,400
648,5	1,5420	268	542	0,171 5	2,549
680,4	1,4697	600	1240	0,407	2,949
694,5	1,4399	911	1810	0,613	3,138

Tabelle 2.

Autor	T	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	p	$\log p T^{1,178}$
Hackspill 1912	623	1,6051	0,08	2,198
	628	1,5924	0,12	2,378
	663	1,5048	0,21	2,649
	670	1,4926	0,28	2,747
v. Wartenberg 1914	717	1,3947	0,56	3,115
	746	1,3405	2,01	3,690
Zisch 1921	773	1,2937	3,59	3,960
	813	1,2300	7,90	4,329
	838	1,1933	12,41	4,540

¹⁾ Eine genaue Ausphotometrierung der Linien hätte wegen der starken „Geister“ des verwendeten Gitters auch nur ungenaue Werte gegeben.

Vergleich mit den Dampfdruckmessungen. Setzt man (vgl. S. 155) $\mathfrak{N} = x \cdot N$, wo x ein zunächst unbekannter Faktor ist, so folgt

$$\mathfrak{N} = \frac{q}{4\pi e^2/m} = x \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{273}{T} \cdot N_o,$$

wo p der Dampfdruck des Natriums in mm Hg bei der Temperatur T und $N_o = 2,71 \cdot 10^{19}$ ist, also

$$x \cdot p = \frac{q m \cdot T \cdot 760}{4\pi e^2 \cdot 273} = \frac{q \cdot T}{3,08 \cdot 10^{28}}.$$

Im folgenden wird dieser Ausdruck $x \cdot p = p$ gesetzt. Außerdem wird versuchsweise mit der Summe $\mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_2$ gerechnet werden.

Die Integration der Clausius-Clapeyronschen Gleichung ergibt ¹⁾

$$\log p = -\frac{l_o'}{4,571 T} - \frac{(\bar{C}_k - C_p)}{R} \log T + B.$$

Dabei ist angenommen, daß die Verdampfungswärme l im betrachteten Temperaturintervall darstellbar ist durch die lineare Funktion

$$l = l_o' - (\bar{C}_k - C_p) T.$$

\bar{C}_k ist die in dem Temperaturintervall als konstant angenommene spezifische Wärme des Kondensats, für die nach den vorliegenden Messungen ²⁾ 7,30 gesetzt ist, $C_p = 4,965$ die spezifische Wärme des Dampfes bei konstantem Druck, also $\frac{\bar{C}_k - C_p}{R} = 1,178$. Also wird

$$\log p \cdot T^{1,178} = \log p \cdot T^{1,178} + \log x = -\frac{l_o'}{4,571 T} + B + \log x.$$

In Tabelle 1 finden sich die Werte von T , $\frac{1}{T}$, q_1 , q_2 , $p = \frac{(q_1 + q_2) \cdot T}{3,08 \cdot 10^{28}}$ und $\log p \cdot T^{1,178}$. In Fig. 2 sind die Werte von $\log (p \cdot T^{1,178})$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ durch kleine Kreise dargestellt. Die ausgezogene Kurve ist die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnete Gerade

$$\log p \cdot T^{1,178} = -\frac{26005}{4,571 T} + 11,333.$$

Die Genauigkeit, mit der die gemessenen Werte auf dieser Geraden liegen, spricht für unsere Annahme (s. o.), daß hier eine Dampfdruckkurve vorliegt.

¹⁾ Vgl. für das Folgende z. B. W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918.

²⁾ Vgl. Anm. 2, S. 162.

Die Gerade ist über den untersuchten Meßbereich hinaus verlängert (gestrichelt gezeichnet), um sie mit direkten absoluten Dampfdruckmessungen zu vergleichen (s. Tabelle 2). Für diese ist der Logarithmus des mit $T^{1,178}$ multiplizierten Druckes p in die Figur

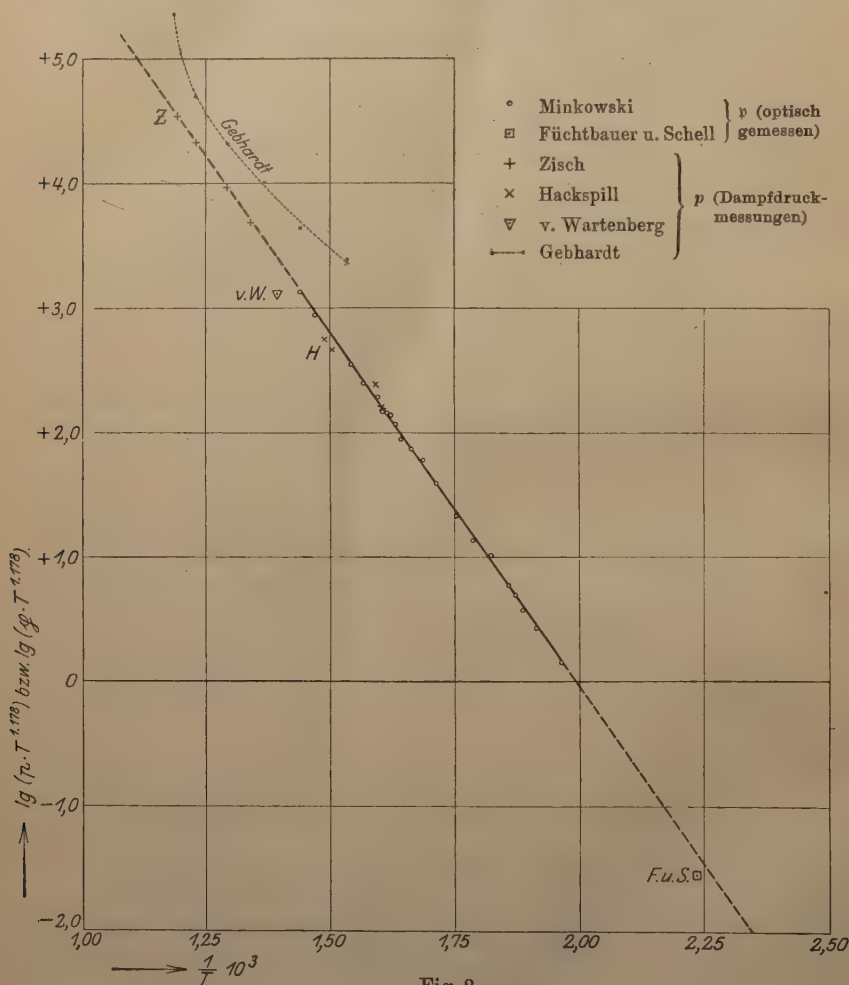


Fig. 2.

eingetragen. Die Werte von Hackspill¹⁾ schließen sich der Geraden nicht schlecht an und liegen ganz im untersuchten Temperaturbereich. Der eine Wert von v. Wartenberg²⁾ ist bei einer nur wenig höheren Temperatur (444°C) gemessen und liegt beträchtlich tiefer, als der

¹⁾ L. Hackspill, C. R. **154**, 877, 1912.

²⁾ H. v. Wartenberg, ZS. f. Elektrochem. **20**, 443, 1914.

optisch gewonnenen Geraden entspricht. Die neuesten Dampfdruckmessungen des Natriums sind von Herrn W. Zisch kürzlich im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Haber nach der Strömungsmethode mit besonderer Sorgfalt ausgeführt. Wir möchten beiden Herren auch an dieser Stelle für die Erlaubnis danken, die Meßergebnisse hier vor ihrer anderweitigen Veröffentlichung zu benutzen. Diese Werte sind in der Figur durch Kreuze eingetragen und liegen mit überraschender Genauigkeit auf der verlängerten Geraden. Die Abweichungen betragen etwa 2 bis 3 Proz., die von Herrn Zisch angegebene Meßgenauigkeit ist 1 Proz. in *p*. Allerdings liegt das Temperaturintervall leider ein wenig höher (746 bis 838) als das der optischen Messungen¹⁾. Schließlich sind auch noch die bisher meist zitierten Dampfdruckmessungen von Gebhardt²⁾ eingetragen (und zwar die von ihm angegebenen Mittelwerte), die aber so wesentlich höher als alle anderen Messungen liegen, daß von ihrer Verwertung für das folgende ganz abgesehen werden soll. Übrigens zeigt die Angabe Gebhardts, daß er trotz wesentlich verstärkter Heizung mit Bunsenbrennern die Temperatur nicht über 580° C steigern konnte, das Vorhandensein unbekannter Fehlerquellen.

Der Vergleich der optischen Resultate mit denen von Hackspill und besonders mit denen von Zisch führt zu dem Schluß, daß

I. die bei den optischen Messungen auf Grund theoretischer Überlegungen angenommene Proportionalität von \mathcal{R} mit der Molekühlzahl innerhalb der Meßfehler richtig ist, und daß

II. der bisher nur der Größenordnung nach bekannte Proportionalitätsfaktor x den Wert 1 hat.

Unter den Molekülen des Na-Dampfes befanden sich bei den optischen Messungen auch mehratomige, wie das oberhalb 400° C unvermeidliche Auftreten schwacher Absorptionsbanden im Rot und Gelb bewies. Die Träger dieser Banden sind nicht mit Sicherheit festgestellt, wahrscheinlich sind es Na-K-Moleküle. Verschiedene Gründe sprechen dafür, daß der Prozentsatz der mehratomigen Moleküle klein ist. Deshalb wird im folgenden so gerechnet, als ob alle Moleküle einatomig wären.

Auf Grund der oben gezogenen Folgerung I kann die Verdampfungswärme des Na berechnet werden:

¹⁾ Ein Versuch, diese zu noch höheren Temperaturen (723°) auszudehnen, scheiterte an der allzu schnellen Bräunung des Glases.

²⁾ A. Gebhardt, Verh. d. D. Phys. Ges. 7, 186, 1905. Diss. Erlangen 1904.

Die von Herrn Zisch gemessenen Werte (vgl. Tabelle 2) genügen innerhalb der Meßfehler der Gleichung

$$\log p T^{1,178} = -\frac{26420}{4,571 \cdot T} + 11,435.$$

Die reduzierte Verdampfungswärme $l'_0 = 26420$ unterscheidet sich also von dem optisch gefundenen Wert 26005 nur um $1\frac{1}{2}$ Proz. Berechnet man die Konstanten der Dampfdruckgleichung im ganzen Temperaturbereich aus den optischen Messungen von Minkowski und den Dampfdruckmessungen von Zisch (mit fünffachem Gewicht), so erhält man

$$\log p T^{1,178} = -\frac{25950}{4,571 T} + 11,306.$$

Also hat die Verdampfungswärme im untersuchten Bereich von 540 bis 840 abs. den Wert

$$l = 25950 - 2,34 T.$$

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die spezifische Wärme im ganzen Temperaturintervall (510 bis 840° abs.) als konstant angenommen wurde. Für eine Berücksichtigung der sicher vorhandenen, vermutlich kleinen Änderung von \bar{C}_k mit der Temperatur fehlen vorläufig experimentelle Unterlagen. Die optischen Messungen lassen eine geringe Krümmung der Dampfdruckgeraden, die durch Variation von C_k entstehen würde, zu. Trotzdem ist die Reduktion auf den absoluten Nullpunkt mit ziemlicher Sicherheit möglich. Bezeichnet l_0 den so reduzierten Wert, Q_s die Schmelzwärme und T_s den Schmelzpunkt, so ist bekanntlich

$$l_0 = l'_0 + Q_s - \bar{C}_k T_s + \int_0^{T_s} C_k dT,$$

falls die spezifische Wärme des Dampfes im ganzen Intervall vom absoluten Nullpunkt an als konstant angesehen wird. Für Q_s ist der Wert 630 cal¹⁾, für T_s 371° abs. zu setzen. Die spezifische Wärme des Kondensats läßt sich, auf Grund der bis zu 50° abs. herab vorhandenen Messungen, bis zum Schmelzpunkt darstellen in der Form

$$C_k = f_{\text{Debye}}\left(\frac{\Theta}{T}\right) + 1,4 \cdot 10^{-4} T^{3/2},$$

wobei der Wert von Θ zwischen 155 und 170 liegt²⁾. Mit $\Theta = 160$ ergibt sich

$$\int_0^{T_s} C_k dT = 2021$$

und

$$l_{T=0} = 25,9 \text{ kcal}$$

¹⁾ M. E. Rengade, C. R. **156**, 1897, 1913; Journ. chim. phys. **11**, 832, 1913; E. H. Griffith und E. Griffith, Proc. Roy. Soc. (A) **90**, 1914.

²⁾ Literatur und Diskussion vgl. unsere demnächst erscheinende Mitteilung über die chemische Konstante von Na und K.

mit einer Unsicherheit von etwa 2 Proz. Anderweitige Bestimmungen von l_0 liegen nicht vor. Aus den Gebhardtschen Messungen hat M. Born¹⁾ den Wert 20,3 berechnet; dagegen hat Weinberg aus der von de Forcrand abgeänderten Troutonschen Regel²⁾ den mit unserem nahe übereinstimmenden Wert 26,5 berechnet³⁾.

Die obige Folgerung II erlaubt eine Bestimmung der Wahrscheinlichkeit der spontanen Übergänge des Na-Atoms aus dem Resonanz- in den Normalzustand. Allerdings ist dabei vorausgesetzt, wie nochmals betont werden soll, daß die Magnetorotation zu demselben \mathfrak{R} -Wert führt wie Absorptionsmessungen.

Die Übereinstimmung der direkten Messungen des Dampfdruckes p von Zisch mit den optischen Messungen der Größen $p = p \cdot x$ für $D_1 + D_2$ ergibt innerhalb einer Genauigkeit von 2 bis 3 Proz. $x = 1^4)$. In der Sprache der Elektronentheorie bedeutet dies also, daß die Summe der Zahl der Dispersionselektronen von D_1 und D_2 gleich der Zahl der Na-Atome ist. Ihr Verhältnis ist nach den vorliegenden Messungen⁵⁾ 1:2,0. Quantentheoretisch entstehen die D -Linien durch Übergänge aus den Zuständen $2p_1 (D_2)$ bzw. $2p_2 (D_1)$ nach 1,5s. Setzt man also den Ausdruck 1a) für D_2 gleich $\frac{2}{3} N_i$ (dabei ist $i = 1,5s$ und $k = 2p_1$), so folgt

$$b_{1,5s \rightarrow 2p_1} = \frac{2}{3} \frac{\pi e^2}{m h \nu} = 1,6 \cdot 10^{20};$$

ferner ergibt sich nach 1b) und 1c)

$$\frac{g_{1,5s}}{g_{2p_1}} \cdot \frac{1}{a_{2p_1}} = \frac{\tau}{2},$$

und

$$\frac{g_{1,5s}}{g_{2p_2}} \cdot \frac{1}{a_{2p_2}} = \tau.$$

¹⁾ M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 21, 1919.

²⁾ De Forcrand, C. R. **156**, 1439, 1913.

³⁾ Vgl. A. v. Weinberg, diese ZS. **3**, 338, 1920, woselbst gezeigt wird, daß dieser Wert mit den chemischen Daten auf Grund der Bornschen Gittertheorie besser stimmt als der Wert 20,3.

⁴⁾ Der Vollständigkeit halber sei noch einmal darauf hingewiesen, daß eine allerdings kleine Extrapolation der geradlinigen Dampfdruckkurve erforderlich war. Der Wert von $\log(p \cdot T^{1,178})$, der sich aus dem von Füchtbauer u. Schell (Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 974, 1913) aus Absorptionsmessungen bei 1740°C und 1700 mm Stickstoffdruck bestimmten Wert von \mathfrak{R} ergibt, ist in der Figur als \square eingetragen. Er weicht von der extrapolierten Geraden um etwa 40 Proz. ab. Als Ursache der Abweichung kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht, worüber Untersuchungen im Gange sind.

⁵⁾ Vgl. Zusammenstellung bei R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **4**, 469, 1921.

Wegen der vermutlichen Ganzzahligkeit der statistischen Gewichte liegt es nahe, auf Grund dieser Ergebnisse $g_{2p_1} = 2 g_{2p_2}$ zu setzen¹⁾. Dann folgt $a_{2p_1} = a_{2p_2} = a_{2p}$. Das Verhältnis der statistischen Gewichte $\frac{g_{2p}}{g_{1,5s}}$ ist höchstwahrscheinlich ebenfalls das Verhältnis κ zweier kleiner ganzen Zahlen, über deren Größe noch nichts bekannt ist. Also wird

$$\frac{1}{a_{2p}} = \kappa \cdot \tau.$$

Die nächstliegende Annahme ist $\kappa = 1$ oder 2, doch braucht κ keine ganze Zahl zu sein. Die Einfachheit der so gefundenen Beziehung zwischen der Übergangswahrscheinlichkeit $2p \rightarrow 1,5s$ und der Abklingungszeit τ eines klassischen Resonators der Frequenz $\nu_{2p \rightarrow 1,5s}$ rührt daher, daß aus dem Resonanzzustand $2p$ nur der eine Übergang nach $1,5s$ möglich ist, so daß a_{2p} zugleich die gesamte Verweilzeit (mittlere Lebensdauer) des Atoms im Zustand $2p$ bedeutet²⁾.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Lummer für die weitgehende Überlassung der Mittel des Instituts auch an dieser Stelle herzlich zu danken.

Breslau, Physikal. Institut der Universität, 9. Mai 1921.

¹⁾ Vgl. R. Ladenburg, a. a. O., Eine starke Stütze für diese Annahme ist die Tatsache, daß der Zeeman-Effekt an D_2 komplizierter als an D_1 ist. Jedoch ist es auch möglich, daß a_{2p_1} doppelt so groß wie a_{2p_2} ist und daß die statistischen Gewichte der zwei Zustände gleich sind.

²⁾ Vgl. R. Ladenburg, a. a. O. Wegen des durch das Korrespondenzprinzip bedingten Zusammenhanges zwischen mittlerer Lebensdauer und klassischer Abklingungszeit für Oszillatoren und Rotatoren vgl. Stern und Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919 und M. Planck, Strahlungstheorie, 4. Aufl. Leipzig 1921, S. 179.

Berichtigung

zu der Arbeit von E. M. v. Hornbostel, Eine Tafel zur logarithmischen Darstellung von Zahlenverhältnissen, diese Zeitschrift **6**, 29–34, 1921:

S. 34, Z. 15 v. o. lies 24 statt 22.

Über die Abhängigkeit der Absorption und Lichtbrechung des Zinnobers von der Temperatur.

Von H. Rose in Göttingen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juni 1921.)

Durch Elektronenresonanz verursachte Absorption setzt beim Zinnober schon im sichtbaren Gebiete des Spektrums ein. In dem benachbarten, langwelligen Durchsichtigkeitsgebiete besitzt er eine hohe Lichtbrechung, starke Dispersion und ebensolche Doppelbrechung. Er schien mir deshalb besonders gut dafür geeignet zu sein, das optische Verhalten absorbierender, doppelbrechender Kristalle bei Temperaturänderungen zu untersuchen.

Frühere Untersuchungen über die optischen Eigenschaften des Zinnobers liegen vor von Des Cloizeaux¹⁾, der die Lichtbrechung und das Drehungsvermögen für eine nicht näher bestimmte rote Lichtart maß. Beim Erwärmen des Zinnobers beobachtete Fickenstecher²⁾ eine Farbenänderung. Die Kristalle wurden bei 250° braun und bei noch höheren Temperaturen schwarz, beim Erkalten aber wieder rot. Genauere Angaben über die Änderung der Absorption mit der Temperatur macht J. Becquerel³⁾. Bei Abkühlung mit flüssiger Luft nahmen die roten Kristalle eine orangerote Färbung an. Die Absorptionsgrenze einer 1,5 mm dicken, senkrecht zur Hauptachse geschnittenen Platte verschob sich von 600 μ bei +18° auf 555 μ bei -188°, demnach für 1° Temperaturerniedrigung um 0,26 μ . Messungen der Lichtbrechung und des Drehungsvermögens sind ungefähr gleichzeitig mit Becquerel vom Verfasser⁴⁾ ausgeführt. Die Messung der Lichtbrechung ist später von mir⁵⁾ an einem besseren Prisma wiederholt. Neuerdings haben E. T. Allen und J. L. Crenshaw⁶⁾ bei Untersuchungen über die Entstehungs- und Existenzbedingungen des Zinnobers beobachtet, daß die auf 315°

¹⁾ Des Cloizeaux, C. R. **44**, 909, 1857; Ann. des Mines (5) **11**, 261 und 337, 1857.

²⁾ Fickenstecher, Gmelin Kraut, Handbuch d. anorg. Chem. 1875 (3), S. 758.

³⁾ J. Becquerel, C. R. **147**, 24. Dezember 1908.

⁴⁾ H. Rose, Neues Jahrb. f. Min., Beil. Bd. **29**, 70 und 78.

⁵⁾ H. Rose, Zentralbl. f. Min., Heft 17, 1912, S. 527—531.

⁶⁾ E. T. Allen und J. L. Crenshaw, ZS. f. anorg. Chem. **79**, 155, 1913.

erhitzten Kristalle ihre rote Farbe beim Abkühlen wieder annehmen, daß dies aber nicht wieder eintritt, wenn sie auf 445° erhitzt werden. Sie bleiben dann dauernd schwarz. Angeblich soll diese Schwärzung nur die Oberflächenschichten ergriffen haben, und der Kristall ohne Modifikationsänderung bei 640° sublimieren.

Eigene Beobachtungen beim warmen Aufkleben der Kristalle zur Herstellung orientierter Schlitze bestätigen im wesentlichen die Angaben von Allen und Crenshaw. Ein zu hoch erhitzter Kristall blieb dauernd schwarz und undurchsichtig.

Verschiedenheit in der Absorption des ordentlichen und außerordentlichen Strahles fiel mir schon bei meinen früheren Messungen der Lichtbrechung auf. Letztere konnte für den außerordentlichen Strahl noch bei der Wellenlänge $589,3\mu$ gemessen werden, während ihre Feststellung für den ordentlichen Strahl nur bis 599μ zu erreichen war. Zinnoberkristalle müssen demnach schwachen Pleochroismus zeigen. Seine Beobachtung gelang mir erst, als ich Spaltungsplättchen nach (1010) benutzte, die dünner als $0,2\text{ mm}$ waren. Unter dem Mikroskop oder im Dichroskop erscheint ein solches Plättchen für Schwingungen des elektrischen Lichtvektors parallel zum Hauptschnitt orangerot, für Schwingungen senkrecht dazu dunkelrot gefärbt. Am deutlichsten treten, wie aus Tabelle 1 zu ersehen ist, die Absorptionsunterschiede im Spektroskop hervor, wenn man mit einem Polarisator linear polarisiertes Licht in den beiden vorhin erwähnten Schwingungsrichtungen auf die vor dem Spalte angebrachte Spaltungsplatte fallen läßt.

Tabelle 1. Zinnoberspaltungsplatte nach (1010) von Almaden, Spanien. Plattendicke $0,129\text{ mm}$.

Temperatur °C	Absorptionsgrenze des		Abstand der Absorptionsgrenzen beider Strahlen in μ
	ordentlichen Strahles in μ	außerordentlichen Strahles in μ	
+ 14	596	587	9
+ 73	625	614	11
+ 132	636	629	7
+ 205	647	636	11
+ 260	667	660	7

Aus den Zahlen obiger Tabelle folgt, daß innerhalb der Beobachtungsfehler von $\pm 2\mu$ die Verschiebung der Absorptionsgrenzen bei Temperaturerhöhung für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl gleich groß ist. Sie beträgt für 1° Temperaturerhöhung $0,29\mu$.

und erfolgt nach der von J. Koenigsberger¹⁾ für feste, im Ultravioletten selektiv absorbierende Körper aufgestellten Regel nach größeren Wellenlängen. Der Abstand der Absorptionsgrenzen bleibt bei der Verschiebung unverändert und mißt durchschnittlich 9μ . Eine Temperaturerhöhung auf 270° führte zur völligen Zerstörung der Platte, noch bevor sich die Absorption über das ganz sichtbare Gebiet des Spektrums ausgedehnt hatte.

Die Messung der Lichtbrechung des Zinnobers erfolgte an Prismen, deren Kante nach dem Wülfingschen Schleifverfahren²⁾ bis auf etwa $6'$ genau parallel der optischen Achse gelegt war. Als Meßinstrument diente ein Spektrometer von R. Fuess, an dem mit Mikroskopen ganze Minuten unmittelbar abgelesen und zehntel mit großer Genauigkeit geschätzt werden konnten. Zur Beleuchtung des Spektrometers wurde spektral zerlegtes Licht der Sonne, einer Cadmium-Amalgam- und einer Bogenlampe verwendet. Von den fünf untersuchten Prismen war das Prisma I aus Zinnober von Almaden, Spanien, am homogensten, hatte gute ebene Flächen von 3.4 mm^2 und lieferte gute, unverzerrte, gebrochene Bilder, was bei den anderen Prismen nicht immer der Fall war. Die an ihm gewonnenen Messungsergebnisse sind für eine Temperatur von 20° mit Hilfe der Angaben der Tabelle 4 ausgeglichen und in der Tabelle 2 zusammengestellt. Die Abweichungen der an den anderen Prismen ermittelten Daten finden sich dort ebenfalls und sind mit einem $+$ - oder $-$ -Zeichen versehen, je nachdem sie größer oder kleiner waren, als die am Prisma I ermittelten Werte. Die Unsicherheit der Brechungsexponenten ist bei den hellen Linien $\pm 0,0006$ für den ordentlichen und $+0,0008$ für den außerordentlichen Strahl. Sie wächst bei den lichtschwachen Linien $607,5$, 672 , $707,7\mu$ auf etwa $\pm 0,001$ und erreicht an den Grenzen des Spektrums $\pm 0,003$. Die Abweichungen der an den verschiedenen Prismen gemessenen Brechungsindices sind mit wenigen Ausnahmen größer als die Beobachtungsfehler. Dies ist auf optische Inhomogenität der Kristalle zurückzuführen, die höchstwahrscheinlich von Spuren chemisch-analytisch nicht faßbarer Beimengungen herrührt. Auf das Vorhandensein solcher Beimengungen deutet das Auftreten von zonarem Bau, das vielfach an Platten senkrecht zur Hauptachse unter dem Mikroskop zu beobachten war. Die Messungen für verschiedene Temperaturen wurden aus den oben genannten Gründen am Prisma I vorgenommen

¹⁾ J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. (4) 4, 810, 1901.

²⁾ E. A. Wülfing, Neues Jahrb. f. Min. 2, 1—22, 1901.

und sind in der Tabelle 3 sowie in den Fig. 1 und 2 dargestellt. Die Abkühlung des Prismas geschah in einem bereits von A. Ehringhaus¹⁾ zu ähnlichen Messungen am Eis benutzten Kupferthermostaten, teils mit flüssiger Luft, teils mit einem Gemisch von festem

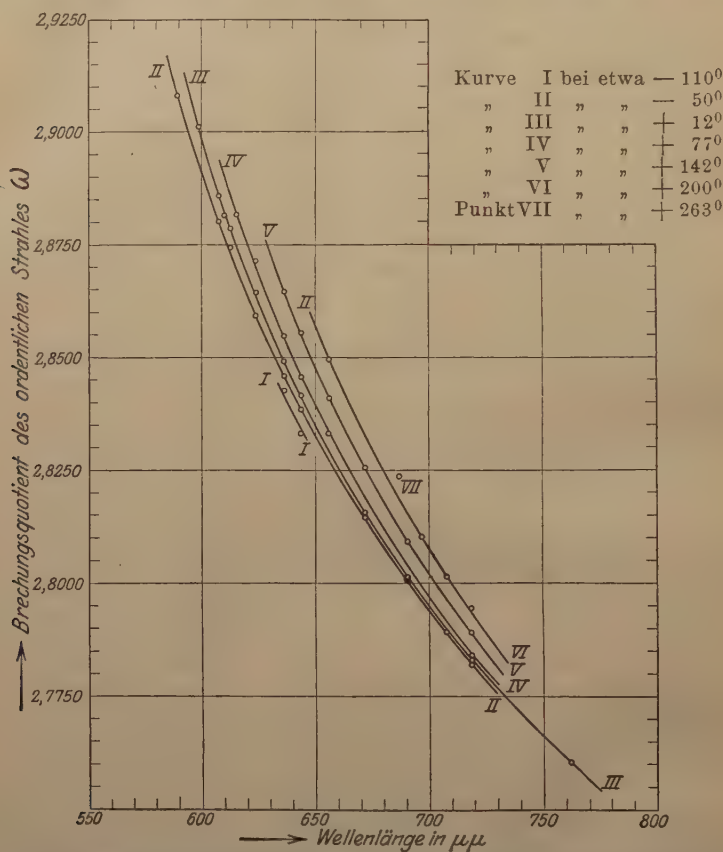


Fig. 1. Dispersion des ordentlichen Strahles des Zinnobers bei Temperaturen zwischen -110° und $+263^{\circ}$.

Kohlendioxyd und Äther. Die Erwärmung wurde in einem von mir angefertigten elektrischen Ofen ausgeführt.

Die tiefen Temperaturen wurden mit einem Kupferkonstantan-Thermoelement unter Benutzung des Lindeckschen²⁾ Kompensationsapparates gemessen. Wegen der geringen Eintauchtiefe des Thermo-

¹⁾ A. Ehringhaus, Diss. Göttingen 1916; Neues Jahrb. f. Min., Beil. Bd. 41, 368, 1916.

²⁾ St. Lindeck und R. Rothe, ZS. f. Instrmkde. 20, 285, 1900.

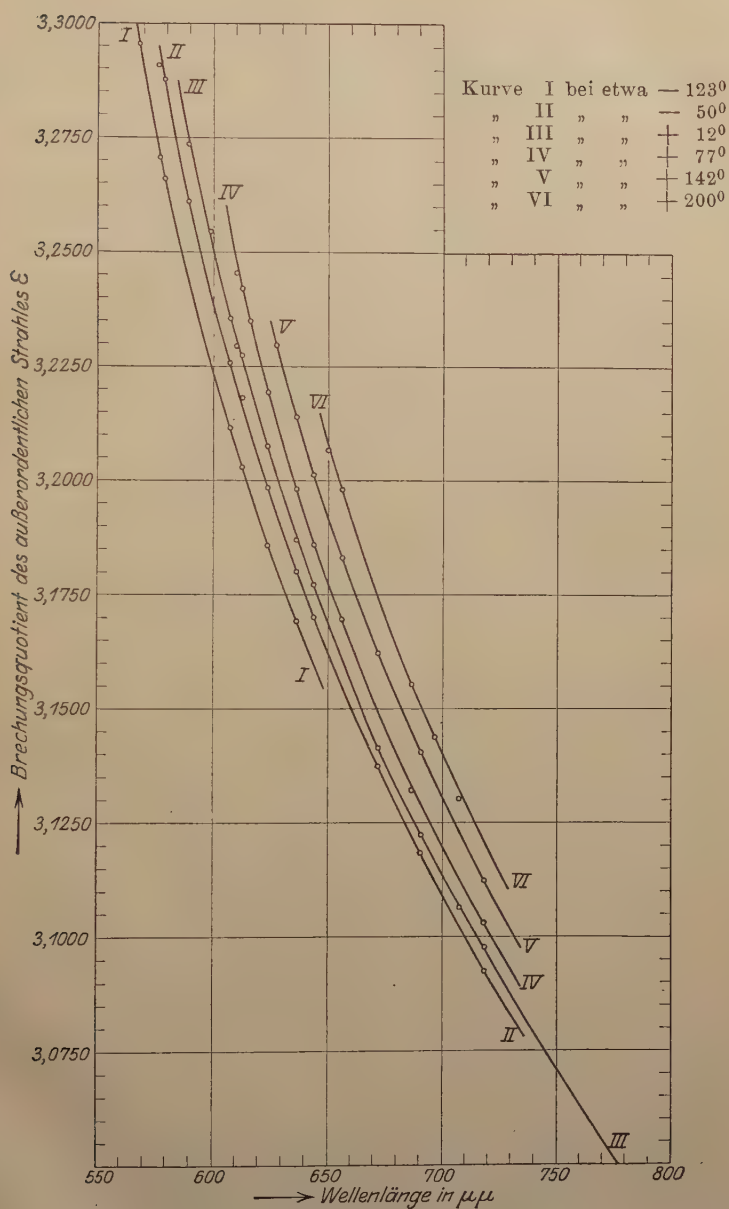


Fig. 2. Dispersion des außerordentlichen Strahles des Zinnobers bei Temperaturen zwischen -123° und 200° .

Tabelle 2. Messungsergebnisse an fünf Zinnoberprismen verschiedenen Fundortes, ausgeglichen für eine Temperatur von $+20^{\circ}\text{C}$.

Wellenlänge in $\mu\mu$	Prisma I	Prisma II	Prisma III	Prisma IV	Prisma V
	Almaden, Spanien		Neu-Almaden, Kalifornien	Mexiko	
	Brechender Winkel		Brechender Winkel	Brechender Winkel	
	$19^{\circ} 40,8'$	$20^{\circ} 30,4'$	$16^{\circ} 52,3'$	$20^{\circ} 7,4'$	$14^{\circ} 38,5'$
Ordentlicher Strahl ω .					
599,0	2,9026	—	$+0,0025$	—	—
607,5	2,8870	$-0,0018$	$-0,0031$	—	—
610,3	2,8828	—	—	—	—
612,7	2,8801	$-0,0024$	$-0,0041$	—	—
623,9	2,8650	$-0,0025$	$-0,0032$	—	—
626,7	2,8608	$-0,0017$	$-0,0039$	$-0,0012$	$-0,0079$
636,4	2,8499	$-0,0025$	—	—	—
643,9	2,8418	$-0,0020$	—	—	—
672,0	2,8162	—	$-0,0023$	—	—
690,7	2,8017	—	$-0,0027$	—	—
707,7	2,7895	—	—	—	—
718,5	2,7832	—	$-0,0036$	—	—
762,1	2,7605	—	$-0,0044$	—	—
Außerordentlicher Strahl ε .					
589,3	3,2752	—	$-0,0031$	—	—
599,0	3,2561	—	$-0,0039$	—	—
607,5	3,2380	$-0,0027$	$-0,0054$	—	—
610,3	3,2319	—	—	—	—
612,7	3,2284	$-0,0029$	$-0,0046$	—	—
623,9	3,2088	$-0,0028$	$-0,0036$	—	—
626,7	3,2040	$-0,0034$	$-0,0050$	$-0,0029$	$-0,0097$
636,4	3,1887	$-0,0026$	—	—	—
643,9	3,1778	$-0,0014$	—	—	—
672,0	3,1428	—	$+0,0004$	—	—
690,7	3,1233	—	$-0,0023$	—	—
707,7	3,1075	—	—	—	—
718,5	3,0983	—	$-0,0036$	—	—
762,1	3,0683	—	$-0,0029$	—	—

elementes von etwa 4,5 cm sind sie nur auf $\pm 4^{\circ}$ sicher. Zur Messung der höheren Temperaturen diene ein geeichtes Quarzglasquecksilberthermometer von Dr. Siebert und Kühn, Cassel. Die Temperaturangaben sind auf $\pm 1^{\circ}$ genau anzusehen.

Die Änderung der Lichtbrechung für 1° Temperaturänderung enthält die Tabelle 4. Es läßt sich aus ihr ersehen, daß die Lichtbrechung des Zinnobers Temperaturkoeffizienten aufweist, wie die des Kalkspates¹⁾ und Carborunds²⁾. Die Koeffizienten des letzteren

¹⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 976, 1912.

²⁾ O. Weigel, Göttinger Nachr., Math.-phys. Kl. 1915, S. 18, Tabelle 6 u. f.

Tabelle 3.

Lichtbrechung des Zinnobers im Temperaturbereich von -122 bis $+263^{\circ}\text{C}$ nach den Messungen am Prisma I von Almaden, Spanien.

Wellenlänge in μm	Temp. $^{\circ}\text{C}$	ω	Temp. $^{\circ}\text{C}$	ω	Temp. $^{\circ}\text{C}$	ω	Temp. $^{\circ}\text{C}$	ω	Temp. $^{\circ}\text{C}$	ω	Temp. $^{\circ}\text{C}$	ω	Temp. $^{\circ}\text{C}$	ω
Brechungsexponenten ω des ordentlichen Strahles.														
589,3	—	—	-48	2,9080	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
599,0	—	—	—	—	+14	2,9012	—	—	—	—	—	—	—	—
607,5	—	—	-49	2,8801	+12	2,8858	—	—	—	—	—	—	—	—
610,3	—	—	—	—	+10	2,8814	—	—	—	—	—	—	—	—
612,7	-59	2,8714	-50	2,8742	+16	2,8796	—	—	—	—	—	—	—	—
616,2	—	—	—	—	—	—	+79	2,8832	—	—	—	—	—	—
623,9	-70	2,8565	-52	2,8593	+14	2,8643	+75	2,8713	—	—	—	—	—	—
636,4	-110	2,8424	-52	2,8458	+10	2,8491	+76	2,8547	+141	2,8645	—	—	—	—
643,9	-110	2,8332	-51	2,8384	+17	2,8416	+73	2,8456	+144	2,8554	—	—	—	—
656,3	—	—	—	—	—	—	+79	2,8332	+140	2,8410	+200	2,8495	—	—
672,0	—	—	-52	2,8145	+9	2,8157	—	—	+141	2,8256	—	—	—	—
686,7	—	—	—	—	—	—	+79	2,8050	—	—	—	—	+263	2,8236 ¹⁾
690,7	—	—	-49	2,8006	+10	2,8018	—	—	+142	2,8091	—	—	—	—
697,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+201	2,8102	—	—
707,7	—	—	—	—	+9	2,7892	—	—	—	—	—	—	—	—
718,5	—	—	-50	2,7819	+13	2,7830	+76	2,7844	+140	2,7891	+200	2,7944	—	—
762,1	—	—	—	—	+9	2,7604	—	—	—	—	—	—	—	—

Brechungsexponenten ϵ des außerordentlichen Strahles.

	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	ϵ	
567,9	-125	3,2955	—	—	—	—	—	—	—	—	
576,2	—	—	-56	3,2908	—	—	—	—	—	—	
577,0	-126	3,2707	—	—	—	—	—	—	—	—	
579,0	-121	3,2661	-56	3,2877	—	—	—	—	—	—	
589,3	—	—	-49	3,2610	+15	3,2735	—	—	—	—	
599,0	—	—	—	—	+15	3,2544	—	—	—	—	
607,5	-113	3,2116	-49	3,2258	+12	3,2356	—	—	—	—	
610,3	—	—	—	—	+10	3,2294	+76	3,2454	—	—	
612,7	-124	3,2029	-50	3,2182	+16	3,2275	+78	3,2421	—	—	
616,2	—	—	—	—	—	—	+79	3,2349	—	—	
623,9	-122	3,1858	-52	3,1985	+14	3,2077	+75	3,2193	—	—	
627,8	—	—	—	—	—	—	+142	3,2297	—	—	
636,4	—	—	-52	3,1801	+10	3,1871	+76	3,1982	+141	3,2139	
643,9	—	—	-51	3,1700	+17	3,1773	+73	3,1859	+144	3,2013	
650,0	—	—	—	—	—	—	—	—	+198	3,2067	
656,3	—	—	—	—	—	+79	3,1696	+140	3,1831	+200	3,1982
672,0	—	—	-52	3,1375	+9	3,1415	—	+141	3,1622	+200	3,1745
686,7	—	—	—	—	—	+79	3,1322	—	—	+200	3,1553
690,7	—	—	-49	3,1184	+10	3,1223	—	+142	3,1405	—	—
697,0	—	—	—	—	—	—	—	—	+201	3,1437	—
707,7	—	—	—	—	+9	3,1065	—	—	+202	3,1303	—
718,5	—	—	-50	3,0929	+13	3,0977	+78	3,1030	+140	3,1123	—
762,1	—	—	—	—	+9	3,0676	—	—	—	—	—

¹⁾ Bei 263° bildete sich auf den Prismenflächen ein großer Beschlag, der weitere Messungen unmöglich machte.

Tabelle 4. Mittlere Änderung der Lichtbrechung des Zinnobers von Almaden, Spanien, bei einer Temperaturänderung um 1° in Einheiten der vierten Dezimale.

Wellenlänge in $\mu\mu$	für den ordentlichen Strahl im Temperaturbereich von					für den außerordentlichen Strahl im Temperaturbereich von				
	- 110 bis - 50 ⁰	- 50 bis + 12 ⁰	+ 12 bis + 77 ⁰	+ 77 bis + 142 ⁰	+ 142 bis + 200 ⁰	- 122 bis - 50 ⁰	- 50 bis + 12 ⁰	+ 12 bis + 77 ⁰	+ 77 bis + 142 ⁰	+ 142 bis + 200 ⁰
577,0	—	—	—	—	—	3,10	—	—	—	—
589,3	—	—	—	—	—	1,81	1,98	—	—	—
599,0	—	1,33	—	—	—	—	—	—	—	—
607,5	—	0,93	—	—	—	2,24	1,60	3,06	—	—
612,7	—	0,82	1,30	—	—	2,07	1,40	2,38	—	—
623,9	—	0,76	1,16	1,52	—	1,80	1,40	1,92	2,67	—
636,4	0,58	0,53	0,85	1,52	—	—	1,13	1,69	2,43	—
643,9	0,89	0,47	0,71	1,38	1,65	1,48	1,08	1,53	2,17	3,11
656,3	—	0,33	0,59	1,27	1,41	—	0,92	1,35	2,21	2,51
672,0	—	—	—	—	—	—	0,67	1,13	2,07	2,08
690,7	—	0,12	0,35	0,84	1,10	—	0,67	0,95	1,83	1,75
718,5	—	0,18	0,22	0,75	0,88	—	0,77	0,82	1,49	1,36

werden von denen des Zinnobers noch übertroffen. Sie wachsen um so stärker, je näher man der Absorptionsgrenze kommt.

Da der außerordentliche Strahl die stärkere Lichtbrechung besitzt, aber schwächer absorbiert wird als der ordentliche, bestätigt sich am Zinnober die Babinetsche Regel, der zufolge der stärker gebrochene Strahl auch stärker absorbiert werden soll, nicht ¹⁾.

Herrn Geheimen Bergrat Prof. Dr. O. Mügge danke ich für die schwierige Beschaffung des kostbaren Untersuchungsmaterials und die Bereitstellung der Apparate und Mittel für diese Untersuchungen. Die Messung der Lichtbrechung bei tiefen Temperaturen ist mir durch die Direktion der Ilseder Hütte, Abteilung Bergbau, ermöglicht. Dem Leiter dieser Abteilung, Herrn Direktor Bergmann, sowie Herrn Direktor Rohne und den Herren Dipl.-Ing. Bock und Henke danke ich für die trotz großer Schwierigkeiten bereitwilligst zur Verfügung gestellte flüssige Luft.

Zusammenfassung.

1. Die Absorptionsgrenze des außerordentlichen Strahles liegt durchschnittlich um $9\mu\mu$ kurzwelliger als die des ordentlichen. Diesen Abstand behalten die beiden Grenzen auch bei ihrer Verschiebung durch Änderung der Temperatur zwischen $+14^{\circ}$ und $+260^{\circ}$.

¹⁾ Auf eine größere Zahl von Ausnahmen dieser Regel weist H. Becquerel hin, Ann. chim. phys. (6) **14**, 170, 1888.

2. Die Verschiedenheit der Absorption der beiden Strahlen verursacht schwachen Pleochroismus, den man an 0,2 mm dicken Spaltungsplättchen durch Farbumschlag aus Orangerot für den außerordentlichen, in Dunkelrot für den ordentlichen Strahl beobachten kann.

3. Im Sinne der Koenigsbergerschen Regel wandert die Absorption für 1^o Temperaturerhöhung um $0,29\mu$ nach langen Wellenlängen.

4. Die Lichtbrechung des Zinnobers wurde an fünf Prismen verschiedener Fundorte bei gewöhnlicher Temperatur und an einem Prisma aus Material von Almaden, Spanien, zwischen -123 und $+263^{\circ}$ gemessen.

5. Kristalle verschiedener Fundorte besitzen nicht dieselbe Lichtbrechung. Da an solchen von Mexiko zonarer Bau zu beobachten war, scheinen die Brechungsunterschiede auf Beimengungen zu beruhen, die aus der Analysenliteratur nicht ersichtlich und daher wohl kaum chemisch nachweisbar sind.

6. Die Temperaturkoeffizienten der Lichtbrechung wachsen von 0,12 bis 1,65 Einheiten der vierten Dezimale für den ordentlichen und von 0,67 bis 3,11 für den außerordentlichen Strahl bei Annäherung an das Absorptionsgebiet.

7. Am Zinnober bestätigt sich die Babinetsche Regel, daß der stärker absorbierte Strahl auch die höhere Lichtbrechung besitzt, nicht.

Göttingen, Mineralogisches Institut der Universität, Mai 1921.

Über die lichtelektrische Leitfähigkeit des Zinnober.

Von H. Rose in Göttingen.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juni 1921.)

1. Gudden und Pohl¹⁾ haben am Zinnober eine sehr erhebliche lichtelektrische Leitfähigkeit aufgefunden, mit einem Maximum, das, wie bei der Zinkblende (ZnS) und dem Greenockit (CdS), ungefähr mit der Grenze der optischen Absorption zusammenfiel, soweit man das an kristallographisch nicht genau orientierten Kristallstücken ohne Anwendung polarisierten Lichtes erkennen konnte. Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, diesen Zusammenhang zwischen der optischen Eigenabsorption und der lichtelektrischen Leitfähigkeit an dem stark doppelbrechenden, einachsigen Zinnober näher zu untersuchen und damit den Nachweis zu erbringen, daß die lichtelektrische Leitfähigkeit nicht auf fremden Beimengungen beruht, sondern eine Eigentümlichkeit des trigonal trapezoëdrischen HgS ist.

2. Aus der vorangehenden Mitteilung²⁾ ist zu ersehen, daß der Zinnober schwachen Pleochroismus besitzt. Die Absorptionsgrenze des ordentlichen Strahles liegt im Temperaturgebiete zwischen $+14^{\circ}$ und $+260^{\circ}$ stets um 9μ langwelliger als die des außerordentlichen. Besteht nun ein enger Zusammenhang zwischen Absorption und lichtelektrischer Leitfähigkeit, so ist zu erwarten, daß auch für die beiden Strahlen getrennte Maxima der Lichtwirkung auftreten und daß für einfarbiges Licht die Leitfähigkeit für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl verschieden ist.

3. Um dies zu prüfen, wurden aus sehr schwer zu beschaffenden Zinnoberkristallen, die optisch Zwillingsbildung nicht erkennen ließen, annähernd würfelförmige Stücke nach dem Wülfingschen Schleifverfahren hergestellt, von denen das eine, I, $0,776 \cdot 0,918 \cdot 1,031 \text{ mm}^3$ Rauminhalt, das andere, II, einen solchen von $2,25 \cdot 2,058 \cdot 2,279 \text{ mm}^3$ hatte. Sie waren kristallographisch so orientiert, daß je zwei gegenüberliegende Flächen dem Prisma I. Stellung ($10\bar{1}0$), zwei andere, dem Prisma II. Stellung ($\bar{1}2\bar{1}0$) und die beiden letzten der Basis (0001) auf wenige Minuten genau parallel geschliffen waren.

4. Die Stücke wurden mit einer Hochspannungsbatterie, von der ein Pol geerdet war, und einem hochempfindlichen Galvanometer von Hartmann und Braun in Reihe geschaltet und mit einfarbigem,

¹⁾ B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. 2, 364, 1920.

²⁾ H. Rose, ZS. f. Phys. 6, 165—173, 1921.

polarisiertem Lichte 0,7 Sekunden lang beleuchtet. Die benutzten Feldstärken schwankten zwischen 4000 und 12000 Volt/cm. Das Galvanometer hatte eine ballistische Empfindlichkeit von $6,01 \cdot 10^{-11}$ Coulomb für 1 mm Ausschlag bei 5 m Skalenabstand. Da die Zinnoberwürfel in die verschiedensten Orientierungen zum elektrischen Lichtvektor und Feld gebracht werden mußten, wurde in Anbetracht der Kostbarkeit der Kristalle und des mühsamen Schleifens und Polierens von der Benutzung versilberter oder graphitierter Elektroden¹⁾ abgesehen und zur Stromzuführung zwei mit Zinnzwischenlagen angepreßte Messingelektroden auf Bernsteinunterlage benutzt. Als Lichtquelle diente eine gasgefüllte Wolframspiraldrahtlampe in Verbindung mit einem Steinheilischen Drei-Prismen-Spektralapparat. In den Strahlengang war außerdem noch ein großer Polarisator nach Glan-Thompson eingeschaltet. Aus dem vom Austrittsobjektiv des Spektralapparates entworfenen Spektrum wurde durch eine vor dem Kristall aufgestellte Blende ein Spektralbereich vom Abstände der beiden gelben Quecksilberlinien $577 \mu\mu$ und $579 \mu\mu$ ausgeblendet. Der Kristall war so weit hinter der Blende aufgestellt, daß er in seiner ganzen Ausdehnung von dem annähernd monochromatischen Lichtbündel getroffen wurde. Die dem Kristall zugeführte Lichtenergie wurde mit einer Thermosäule von Zeiß in Verbindung mit einem Galvanometer gemessen. Einem Ausschlage von 1 mm entsprach eine Energie von $3,4 \cdot 10^{-8}$ cal/cm²sec²).

5. Die in dem Spektrum der Wolframlampe auftretenden Lichtintensitäten und ihre Änderung mit der Lichtart waren so gering, daß sie nach den Messungen von Gudden und Pohl²⁾ in genügender Annäherung als proportional zu den durch sie in Bewegung gesetzten Elektrizitätsmengen angesehen werden können. Daher wurden, um alle Angaben über die während der 0,7 Sek. Belichtungsdauer durch den Kristall hindurchfließenden Elektrizitätsmengen auf gleiche Lichtintensität zurückzuführen, die für die betreffenden Lichtarten gemessenen Elektrizitätsmengen durch die zugehörigen Lichtintensitäten dividiert.

6. Die so erhaltenen Messungsergebnisse sind in den Fig. 1 bis 3 für den kleinen Kristall I punktiert, für den größeren II ausgezogen wiedergegeben. Auf jeder der angeschliffenen Flächen ist die lichtelektrische Leitfähigkeit für je zwei zueinander senkrechte Orientierungen des elektrischen Feldes und Lichtvektors zu den kristallo-

¹⁾ W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. (4) **64**, 1—195, 1921.

²⁾ Wesentliche Teile der Apparatur wurden aus Mitteln beschafft, die Prof. Pohl dem Kaiser Wilhelm-Institut für Physik und der Jagor-Stiftung in Berlin verdankt.

³⁾ Gudden und B. Pohl, ZS. f. Phys. **2**, 363, 1920.

graphischen Achsen gemessen worden. Die jeweilige Lage des Kristalles und Lichtvektors nebst der des elektrischen Feldes ist an kleinen, den Kurven hinzugefügten Zeichnungen des Kristallwürfels zu erkennen. Die Richtung des elektrischen Feldes läuft immer rechts links und ist durch ein $+$ - und $-$ -Zeichen auf den entsprechenden Seitenflächen des Würfels angedeutet. In jedem Falle fällt das monochromatische Licht auf die vordere Würfelfläche. Auf ihr sind diejenigen Würfelkanten mit Doppelpfeilen versehen, parallel denen die Schwingungen des elektrischen Lichtvektors erfolgten. Die kristallographische Hauptachse ist dick punktiert, die drei polaren Nebenachsen sind dünn punktiert in den Würfel eingezeichnet. Außerdem ist in den Fällen, wo das Licht den Kristall als ordentlicher Strahl durchsetzt, dies durch den Buchstaben ω , in den Fällen, wo es als außerordentlicher Strahl in den Kristall eindringt, dies durch den Buchstaben ϵ hervorgehoben. Jede der dargestellten Kurven ist der Mittelwert aus mindestens zwei Messungsreihen, von denen die eine von kleinen nach großen Wellenlängen, die andere umgekehrt durchgeführt ist. Da die Messungen vielfach bei verschiedenen Spannungen vorgenommen wurden, ließen sich die Ausbeuten an Elektrizitätsmengen für die Einheit zugeführter Lichtenergie nicht ohne weiteres zu Mittelwerten vereinigen¹⁾. Es mußten dazu willkürliche Einheiten eingeführt werden, die sich ergeben, wenn die jeweils im Maximum in Bewegung gesetzte Elektrizitätsmenge $= 10$ gesetzt wurde. Zur Erzielung gut reproduzierbarer Werte wurde der Kristall nach zwei aufeinanderfolgenden Belichtungen kurz geschlossen und mit der zuletzt benutzten Lichtart zwei Minuten lang bestrahlt.

Faßt man zunächst die Kurven der Fig. 1 ins Auge, so fällt auf, daß bei Beleuchtung einer Fläche des Prismas I. Stellung jeder Kristall zwei Maxima der lichtelektrischen Leitfähigkeit aufweist. In dem Falle, wo die Flächen (0001) die Elektroden bilden (linke Hälfte der Figur), liegt das Maximum für ω des Kristalles I bei $605 \mu\mu$, das für ϵ bei $601 \mu\mu$. Die Maxima des Kristalles II liegen bei 595 und $590 \mu\mu$. Der Abstand der Maxima beträgt etwa $5 \mu\mu$. Nimmt man die Flächen des Prismas II. Stellung als Elektroden, wobei die dreizählige Hauptachse vertikal zur Feldrichtung gestellt wird, so treten wiederum zwei Maxima auf, die für beide Kristalle zusammenfallen und für ω bei $600 \mu\mu$ und für ϵ bei $593 \mu\mu$ liegen. Aus den Zahlen geht hervor, daß in jedem Falle das Maximum des außerordentlichen Strahles um

¹⁾ Vgl. auch Fig. 5, aus der die Verschiedenheit der Werte für ω und ϵ zu ersehen ist.

durchschnittlich $6\mu\mu$ kurzwelliger auftritt als das des ordentlichen. Läßt man das monochromatische Licht auf eine Fläche des Prismas II. Stellung ($\bar{1}2\bar{1}0$) fallen, so erhält man Kurven, die in der Fig. 2 dargestellt sind. Wiederum treten bei dieser ebenfalls zur Zone der Hauptachse gehörigen Fläche zwei Maxima der Leitfähigkeit auf, von denen das dem außerordentlichen Strahl angehörige bei beiden Kristallen durchschnittlich um $6\mu\mu$ kurzwelliger liegt als das dem ordentlichen zukommende. Hieraus geht hervor, daß in Fällen, wo Flächen

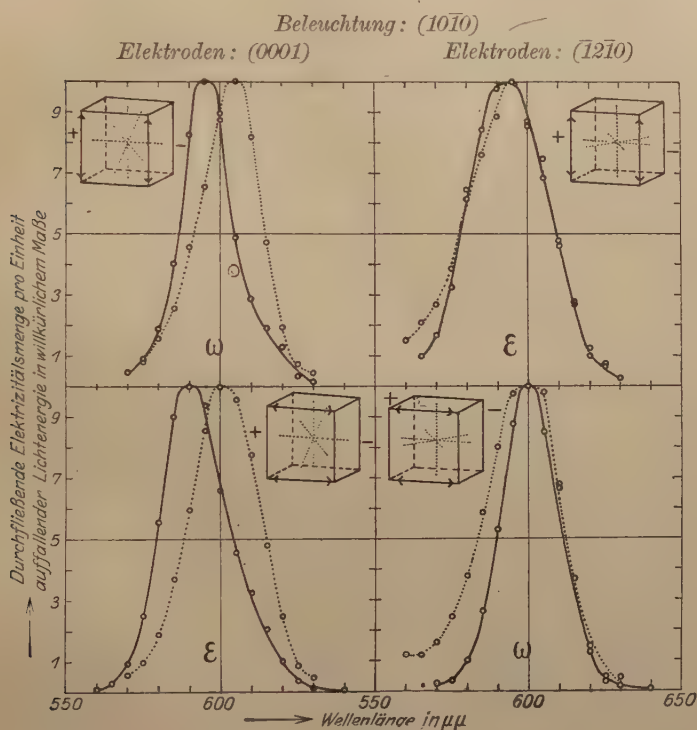


Fig. 1.

aus der Zone der Hauptachse beleuchtet werden und wo den optischen Untersuchungen gemäß zwei Absorptionsgrenzen zu beobachten waren, auch zwei Maxima der lichtelektrischen Leitfähigkeit auftraten und zwar wiederum so, daß das Maximum für ϵ um durchschnittlich $6\mu\mu$ kurzwelliger lag als das für ω .

Aus den Fig. 1 und 2 ist zu ersehen, daß das Maximum des ordentlichen und ebenso des außerordentlichen Strahles nicht immer an derselben Stelle des Spektrums erscheint, sondern beim Wechsel der

Elektroden seine Lage ändert¹⁾. Dies wird besonders auffällig bei der Ermittlung der lichtelektrischen Leitfähigkeit des durch die Basis (0001) beleuchteten Zinnobers, wobei das Licht nur als ordentlicher Strahl in den Kristall eindringt. Die Messungsergebnisse für diesen Fall enthält die Fig. 3 in graphischer Darstellung. Sie läßt das Springen der Maxima nach dem Wechsel der Elektroden von $600 \mu\mu$ auf $595 \mu\mu$ beim Kristall I und von $597 \mu\mu$ auf $600 \mu\mu$ beim Kristall II erkennen, zeigt aber in ihrer linken und rechten Hälfte in

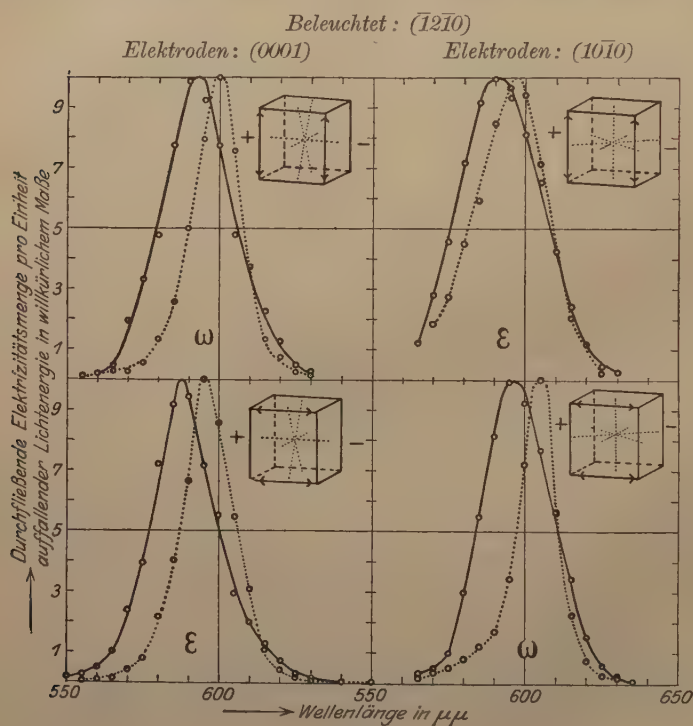


Fig. 2.

ganz auffälliger Weise, daß die Maxima ganz einerlei, ob der elektrische Lichtvektor in der Feldrichtung oder dazu senkrecht schwingt, genau übereinander bei ein und derselben Wellenlänge liegen, daß also hier entsprechend der nur allein vorhandenen Absorptionsgrenze

¹⁾ Nähere Untersuchungen über die Abhängigkeit der spektralen Verteilung der lichtelektrischen Leitfähigkeit vom Querschnitt der Strombahnen, welche Gudden und Pohl angestellt haben (ZS. f. Phys. 5, 180, Fig. 4, 1921), klären diese Erscheinung auf.

des ordentlichen Strahles auch nur ein Maximum der lichtelektrischen Leitfähigkeit auftritt.

7. In allen im vorhergehenden erwähnten Messungsreihen ist die lichtelektrische Leitfähigkeit immer nur für zwei zueinander senkrechte Lagen des elektrischen Lichtvektors bei Beleuchtung jeder Fläche gemessen worden. Die Flächen aus der Zone der Hauptachse ergaben dabei verschiedene lichtelektrische Leitfähigkeiten¹⁾, für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl. Um festzustellen, ob die licht-

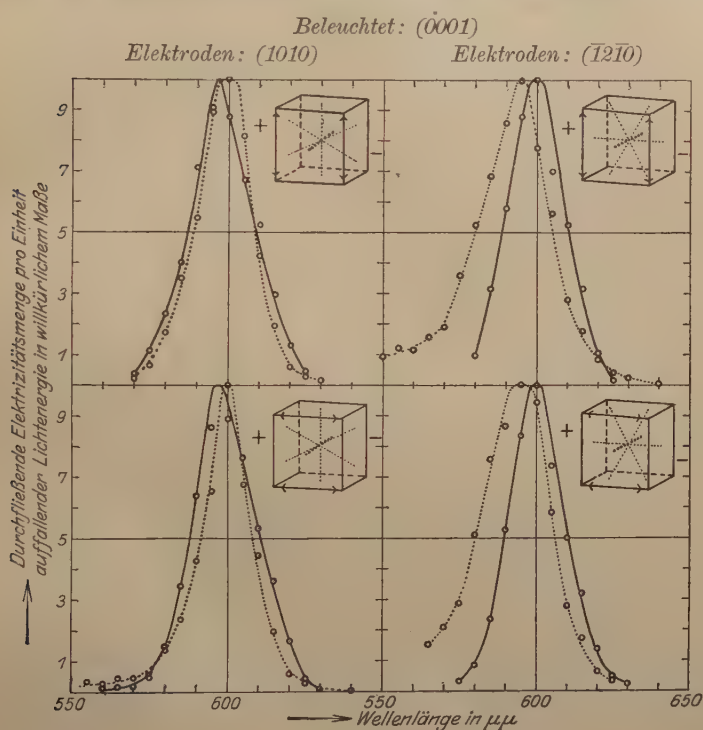


Fig. 3.

elektrischen Leitfähigkeiten, die sich in den dazwischen liegenden Azimuten des elektrischen Lichtvektors ergeben, auf einer Ellipse liegen mit den für den außerordentlichen und ordentlichen Strahl gemessenen Werten als halben Achsen wurde die Fläche des Prismas

¹⁾ Eine Abhängigkeit der lichtelektrischen Leitfähigkeit von der kristallographischen Orientierung scheint von F. C. Brown (Beibl. zu d. Ann. d. Phys. **39**, 114, 252, 528, 529, 721, 1915, vgl. auch Ch. Ries, Das Selen. Diessen-München 1918, 126 u. 127) auch am Selen beobachtet zu sein.

II. Stellung eines dritten kistenförmigen Zinnoberstückes von $2,10 \cdot 4,39 \cdot 1,47 \text{ mm}^3$ Rauminhalt, das mit derselben Genauigkeit, wie die vorhin beschriebenen würfelförmigen Stücke orientiert war und dieselben Begrenzungsflächen hatte, mit gelbem Quecksilberlicht von $578 \mu\mu$ Wellenlänge beleuchtet, und zwar zunächst so, daß der elektrische Lichtvektor der kristallographischen Hauptachse parallel lag. Sodann wurde ihm ein immer um $22,5^\circ$ steigendes Azimut gegen die optische Achse erteilt. Nach jeder Feststellung der in dem jeweiligen Azimut hindurchgeflossenen Elektrizitätsmenge erfolgte diejenige der erregenden Lichtintensität. Trägt man die gemessenen lichtelektrischen

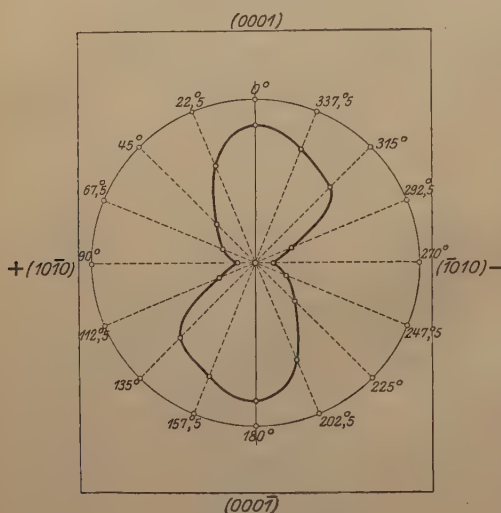


Fig. 4.

Leitfähigkeiten in der Richtung des zugehörigen Azimutes des elektrischen Lichtvektors von einem Punkte aus auf, so erhält man für die Fläche (1210) die in der Fig. 4 wieder-gegebene Verteilung. Die Punkte liegen nicht auf einer Ellipse, sondern auf einer nur zentrisch symmetrischen Kurve. Ihr Symmetriezentrum entspricht dem Durchstichspunkt der zweizähligen Symmetrieachse auf der Fläche des Prismas II. Stellung. Da der Kristall

weder Symmetrieebenen noch ein Symmetriezentrum, sondern nur Symmetrieachsen besitzt, steht die Symmetrie der lichtelektrischen Leitfähigkeitskurve nicht im Widerspruch mit der Symmetrie des Kristalles. Die lichtelektrische Leitfähigkeitskurve hat große Ähnlichkeit mit der von W. Ramsay¹⁾ für die Symmetrieebene des monoklinen Epidots ermittelte Absorptionskurve, auf der ebenfalls eine zweizählige Symmetrieachse senkrecht steht. Die auf (1210) des Zinnobers ermittelten Werte für die lichtelektrische Leitfähigkeit bewegen sich zwischen 3,5 für ω und 27,5 für ε bei (1010) als Elektroden. Die Kurve wurde bei zunächst fallenden Ausbeuten aufgenommen. Daher ist auch eine

¹⁾ W. Ramsay, ZS. f. Kristallogr. **13**, 115—130, 1888.

Beeinflussung der Messungsergebnisse durch die vorangegangenen Erregungen des Kristalles durch kurzwelliges Licht nicht zu erwarten. Da die Messung für eine Lichtart auf der kurzwelligen linken Seite der beiden gegeneinander verschobenen Kurven der lichtelektrischen Leitfähigkeit für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl (vgl. Fig. 5) vorgenommen ist, muß die Leitfähigkeit für ϵ größer sein als für ω . Würde man dieselben Messungen für eine Lichtart von größerer Wellenlänge auf der rechten Seite der Maxima vornehmen, so würde man, wie aus der Fig. 5 zu ersehen ist, mit einer stärkeren lichtelektrischen Leitfähigkeit für den ordentlichen Strahl zu rechnen haben ¹⁾.

8. Die zweizähligen Nebenachsen des Zinnobers sind polar. Infolgedessen mußte man darauf gefaßt sein, daß die lichtelektrische Leitfähigkeit in Richtung und Gegenrichtung dieser Achse, also bei Beleuchtung des Prisma I. Stellung und den Flächen (12 $\bar{1}0$) als Elektroden beim Wechsel der Feldrichtung eine verschiedene sein konnte. Die Genauigkeit der Messungen war indessen nicht ausreichend, um Verschiedenheiten mit Sicherheit festzustellen.

9. Die im vorübergehenden mitgeteilten Untersuchungen haben den von Gudden und Pohl erkannten Zusammenhang zwischen der Lage des Maximums der lichtelektrischen Leitfähigkeit und der Absorptionsgrenze weitgehend bestätigt. Die Absorptionsgrenzen werden,

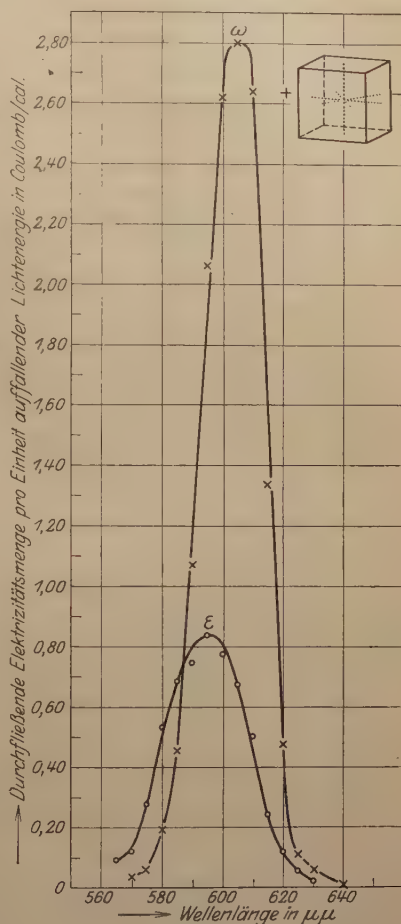


Fig. 5.

¹⁾ Die Kurven der Fig. 5 sind nicht bei Beleuchtung der Fläche (12 $\bar{1}0$) aufgenommen, sondern bei Bestrahlung der Fläche des Prismas I. Stellung (10 $\bar{1}0$) an einem anderen Kristalle. Sie zeigen daher gleichzeitig, daß auch auf dieser Fläche verschiedene lichtelektrische Leitfähigkeiten für ω und ϵ auftreten.

wie in der optischen Mitteilung des Näheren auseinandergesetzt ist, durch die optische Eigenabsorption bedingt. Es ist daher schon durch die vorangegangenen Feststellungen des Parallelismus zwischen der Lage der Maxima der lichtelektrischen Leitfähigkeit des ordentlichen und außerordentlichen Strahles und den Absorptionsgrenzen dieser beiden Strahlen, sowie durch die verschiedene lichtelektrische Leitfähigkeit für ω und ε auf einer Fläche für einfarbiges Licht der Nachweis erbracht, daß die lichtelektrische Leitfähigkeit auf das engste

Beleuchtet: $(\bar{1}2\bar{1}0)$ Elektroden: (0001)

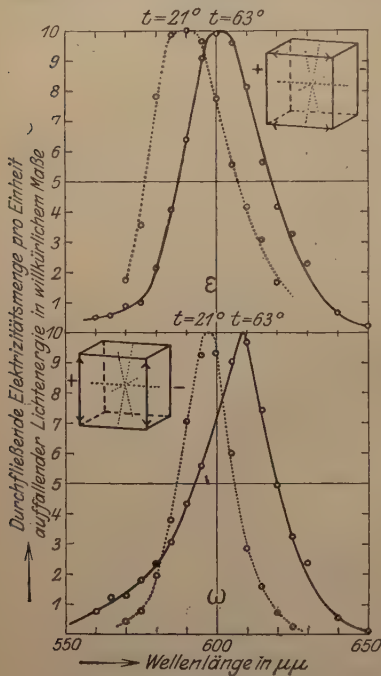


Fig. 6.

elektrische Heizung auf $+63^\circ$ erwärmt und dann wiederum auf die Lage der Maxima der lichtelektrischen Leitfähigkeit untersucht. Die Messungsergebnisse sind in der Fig. 6 wiedergegeben. Das Maximum für ω hat sich von $597,5 \mu\mu$ nach $608,5 \mu\mu$, das für ε von 590 nach $602 \mu\mu$ verschoben. Die Verschiebung ist für beide Strahlen gleich groß und beträgt $11,5 \mu\mu$ nach größeren Wellenlängen. Demnach für 1° Temperaturerhöhung $0,27 \mu\mu$. Dies stimmt überein mit der in der optischen Mitteilung angegebenen Verschiebung der Absorptionsgrenze, sowohl der Richtung als auch der Größe nach.

mit den konstitutionellen Eigenschwingungen des Kristalles zusammenhängt und nicht durch fremde in das Kristallgitter eingesprenkte Beimengungen verursacht wird. Um diesen Nachweis weiter zu stützen, wurde geprüft, ob die Lage des Maximums der lichtelektrischen Leitfähigkeit für ε und ω dieselbe Temperaturabhängigkeit zeigt, wie die in der optischen Mitteilung beschriebene Verschiebung der Absorptionsgrenzen beider Strahlen. Zu dem Zwecke wurde an dem annähernd würfelförmigen Kristall II bei Beleuchtung der Fläche $(\bar{1}2\bar{1}0)$ und den Flächen (0001) als Elektroden zunächst die Lage der Maxima der lichtelektrischen Leitfähigkeit beider Strahlen bei $+21^\circ$ erneut festgestellt. Darauf wurde der Kristall, ohne an den Elektroden irgend etwas zu ändern, durch

10. Die lichtelektrische Leitfähigkeit bei $+63^\circ$ hat gegen die von $+21^\circ$ erheblich zugenommen. Die Fig. 7 gibt die Ausbeuten an Elektrizitätsmengen in Coulomb pro cal und sec auf den Kristall auffallender Lichtenergie wieder.

Bei einer Temperaturerhöhung auf $+100^\circ$ mußten die Messungen abgebrochen werden, da die Isolation nicht mehr genügend war.

Weiteren Aufschluß über die Lage der Maxima der lichtelektrischen Leitfähigkeit zu dem Anstieg der Absorption an der Absorptionsgrenze müssen quantitative Messungen der Absorptionsindices ergeben, über die in der nächsten Mitteilung berichtet werden soll.

Zusammenfassung.

1. Die lichtelektrische Leitfähigkeit des trigonaltrapezödrischen Quecksilbersulfids, des Zinnobers, ist eine diese Kristalle auszeichnende Eigentümlichkeit und beruht nicht auf der Wirksamkeit in das Kristallgitter eingesprengter fremder Beimengungen. Denn

a) entsprechend dem Pleochroismus des Zinnobers treten auf allen Flächen aus der Zone der Hauptachse zwei Maxima der Leitfähigkeit auf, von denen das dem außerordentlichen Strahle zukommende der optischen Eigenabsorption entsprechend kurzwelliger liegt als das des ordentlichen.

b) In der Richtung der dreizähligen Hauptachse ist nur ein Maximum der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten, da in dieser Richtung Pleochroismus nicht auftreten kann.

c) Die Verschiedenheit der Absorption der beiden Strahlen bedingt für ein und dieselbe Wellenlänge auf einer Fläche der Prismenzone

Beleuchtet: (1210) Elektroden: (0001)
Feldstärke: 3550 Volt/cm

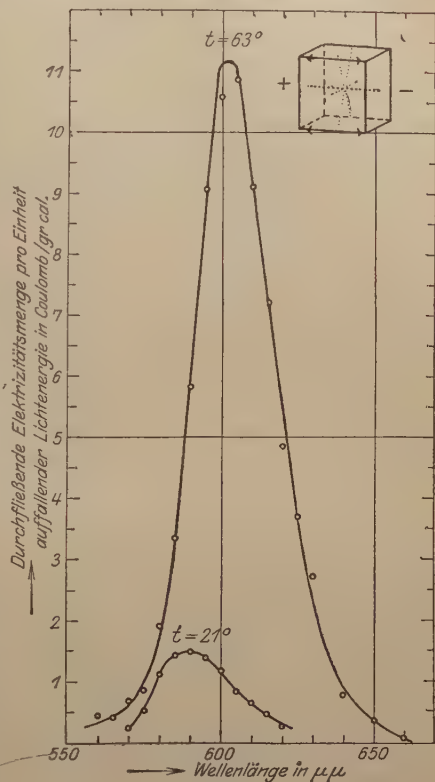


Fig. 7.

Verschiedenheit der lichtelektrischen Leitfähigkeit in Richtung der Hauptachse und senkrecht dazu.

Die Verteilung der lichtelektrischen Leitfähigkeiten auf $(12\bar{1}0)$ ist nicht ellipsenförmig, sondern entsprechend der Kristallsymmetrie auf dieser Fläche nur zentrisch symmetrisch.

d) Mit steigender Temperatur verschieben sich die Maxima der lichtelektrischen Leitfähigkeit im Sinne der Koenigsbergerschen Regel nach zunehmender Wellenlänge, und zwar für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl gleichviel, nämlich um $0,27 \mu\mu$ für 1° Temperaturerhöhung. Demnach um denselben Betrag, wie die Absorptionsgrenze unter Wahrung ihres Abstandes von $6 \mu\mu$.

2. Mit zunehmender Temperatur wächst die lichtelektrische Leitfähigkeit des Zinnobers.

Göttingen, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1921.

Zur Systematik der Röntgenspektren.

Von D. Coster in Lund.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1921.)

Bekanntlich findet man im K -Gebiete der Röntgenserien nur eine Absorptionsdiskontinuität; die Messungen von de Broglie¹⁾, Hertz²⁾ und Duane und Patterson³⁾ haben dargetan, daß es 3 Absorptionskanten im L -Gebiete gibt, während neuerdings von mir 5 M -Kanten ausgemessen worden sind⁴⁾. Man kann daraus schließen, daß es 1 K -Niveau, 3 L -Niveaus und 5 M -Niveaus gibt. Die Vermutung liegt jetzt nahe, daß man ganz allgemein $2n - 1$ Niveaus jeder Art hat, falls n die Zahl der Niveaus ist, welche man nach Sommerfelds Feinstrukturtheorie erwarten sollte. In Hinsicht auf Bohrs Theorie der Atomstruktur⁵⁾ könnte man also geneigt sein, für die schwersten Elemente auf 7 N -Niveaus und 5 O -Niveaus zu schließen. Doch liegt möglicherweise die Sache hier komplizierter und ist, wie aus folgendem hervorgehen kann, ein wenig Vorsicht vorläufig noch geboten.

Aus Analogiegründen läßt sich schließen, daß Niveau II der Fig. A⁶⁾ das erste und zweite N -Niveau darstellen muß, V muß wohl das siebente (untere) N -Niveau sein. Auch ist es aus mehreren Gründen wahrscheinlich, daß das Anfangsniveau der β_5 entweder das höchstliegende O - oder schon ein P -Niveau ist. Nun ist folgende Tatsache bemerkenswert: Geht man im Atom von innen nach außen, so rücken die Niveaus immer näher aneinander. Die Distanz zwischen den äußeren Niveaus derselben Gruppe ($L_3 - L_1$ oder $M_5 - M_1$ usw.) nimmt aber viel langsamer ab als die Distanz der zwei nächstliegenden Niveaus von verschiedenen Gruppen ($K - L_3$, $L_1 - M_5$ usw.). Wie aus Fig. A ersichtlich, ist die Energiedistanz $M_5 - M_1$ noch etwa die Hälfte der Distanz $L_3 - L_1$, ebenso ist die Distanz $N_7 - N_1$ (in Fig. A V—II) wieder etwa die Hälfte von $M_5 - M_1$. Man darf also erwarten, daß die O -Niveaus noch eine ziemlich große Ausbreitung

1) de Broglie, C. R. 158, 1493, 1914.

2) Hertz, ZS. f. Phys. 3, 19, 1920.

3) Duane und Patterson, Proc. Nat. Ac. Sc. Washington, Sept. 1920.

4) ZS. f. Phys. 5, 139, 1921, im folgenden mit II zitiert.

5) Nature, März 1921.

6) Hiermit ist die Figur aus Arbeit II gemeint.

haben können und muß mit der Möglichkeit rechnen, daß das untere *O*-Niveau niedriger liegt als das obere *N*-Niveau, daß also hier die Niveaus verschiedener Gruppen übereinander greifen. Dann ist es aber nicht unmöglich, daß die Niveaus der *O*- und der *N*-Gruppe auch energetisch enger miteinander verknüpft sind und einander mehr beeinflussen, als sonst Niveaus verschiedener Gruppen, und es sind hier Schlüsse, welche wir durch Analogiebetrachtungen ziehen können, vielleicht nicht immer berechtigt.

Um der Lösung dieser Fragen etwas näher zu kommen, war es wünschenswert, die Untersuchungen nach sehr schwachen Linien, welche von einigen amerikanischen Forschern¹⁾ fast ausschließlich mit *W* gemacht worden sind, über soviel Elemente wie möglich auszudehnen. Wie weiter an einigen sehr lehrreichen Beispielen gezeigt werden wird, sind Schlüsse, welche nur auf den Messungen einiger wenigen Elemente beruhen, nicht immer zuverlässig, um so mehr kann man Betrachtungen, welche nur an die Messungen eines einzigen Elementes anknüpfen, keinen großen Wert beilegen.

Im Lunder Institut ist von mir jetzt ein Teil der Elemente Ta bis U von neuem untersucht worden. Verwendet wurde die früher von Hadding²⁾ beschriebene Metallröhre, welche sich als sehr geeignet zu diesem Zwecke erwiesen hat. Erstens kann diese Röhre stundenlang mit größeren Energien betrieben werden, als die früher bei diesen Spannungen benutzten Glasröhren, zweitens erlaubt der Bau der Röhre die Spalte des Spektrographen viel näher an die Antikathode zu bringen [die Distanz Spalte-Antikathode war etwa 9 cm³⁾, bei der Glasröhre 17 cm]. Durch Geschwindigkeitsregulierung der Molekularluftpumpe war es möglich, das Vakuum so zu regeln, daß die Spannung ziemlich konstant auf 40 kV gehalten werden konnte. Die Stromstärke war 5 bis 10 mA, bisweilen etwas höher. Röhrenwand und Antikathode wurden mittels fließenden Wassers gekühlt. Merkwürdigerweise brauchte die mit weißem Siegelack in den Porzellanisolator eingekittete Kathode auch bei stundenlanger Exposition gar nicht gekühlt zu werden. Im Vakuumspektrographen wurde wegen seiner etwas größeren Dispersion und seinem größeren Reflexionsvermögen statt Kalkspat ein Steinsalzkristall verwendet. Um die Platte so wenig

¹⁾ Dershem, Phys. Rev. **11**, 461, 1918. Overn, ebenda **14**, 137, 1919.

²⁾ ZS. f. Phys. **3**, 369, 1920.

³⁾ Mit einem etwas abgeänderten Spektrographen, welcher bald geprüft werden soll, wird man noch viel näher an die Antikathode kommen können, da man auf einer Distanz von etwa 1½ cm der Brennflecke schon außerhalb der Röhre ist.

wie möglich zu schwärzen, war ein kleiner Winkelbereich zu gleicher Zeit aufgenommen (der Kristall wurde während der Exposition um einen Winkel von $0,8$ bis $1,2^\circ$ gedreht). Aus demselben Grunde und um die Identifizierung der Linien nicht zu erschweren, wurden nur einseitige Aufnahmen gemacht; es konnten also nur Relativbestimmungen gemacht werden. Die Expositionszeiten variierten von $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{4}$ Stunden. Wie intensiv die Strahlung war, geht wohl daraus hervor, daß im $W-L\beta$ -Gebiete (zwischen $\lambda = 1298,74 \text{ X}$ und $\lambda = 1202,1 \text{ X}$) schon nach $1\frac{1}{4}$ Stunde sämtliche von Overn beobachtete Linien so kräftig exponiert waren, daß sie unterm Mikroskop (selbstverständlich mit sehr kleiner Vergrößerung) auszumessen waren. Die Wellenlängen sämtlicher Linien wurden bestimmt, und es wurde versucht, sie nach dem Moseleyschen Frequenzgesetz zu klassifizieren. Für diejenigen Elemente, von denen ich besonders schöne Platten bekam, wurden die Wellenlängen aller Linien, welche man nach dem von mir aufgestellten Schema (Fig. 2) bekommen konnte (ungeachtet eines Verbots nach irgend einem Auswahlprinzip), vorausberechnet und die Platten genau an dieser Stelle noch einmal eingehend untersucht. Eine große Schwierigkeit ist es, solche Linien, welche von Verunreinigungen herühren, auszuschneiden. Es könnten z. B. K -Linien in erster und zweiter, vielleicht bisweilen auch in dritter Ordnung vorkommen. Die K -Linien sind in diesem Gebiete leider noch nicht präzisionsbestimmt, wodurch nirgends mit Bestimmtheit K -Linien nachgewiesen werden konnten, obwohl ihre Existenz in verschiedenen Fällen doch wohl sehr wahrscheinlich war. So war die Zahl der fremden Linien für die verschiedenen Elemente sehr verschieden: im $L\beta$ -Gebiet des Pt bekam ich im ganzen zwölf neue Linien, von denen drei Ir zugeschrieben werden mußten; auf einer sehr schön exponierten Platte im selben Gebiete des Pb fanden sich nur drei unbekannte Linien. In der Regel konnten auch die sehr schwachen Linien unterm Mikroskop ausgemessen werden. Die Genauigkeit wurde aber dadurch verringert, daß die Referenzlinien ($\alpha_1, \beta_1, \beta_2, \gamma_1$) meistens überexponiert waren, wodurch ihre Lage nicht so genau festgelegt werden konnte. Dazu kommt, daß einige der schwachen Linien (vor allem β_7) sehr diffus sind. Im allgemeinen wird der Fehler in den jetzt Neubestimmten Wellenlängen aber wohl beträchtlich kleiner sein als 1 X und meistens von der Größenordnung $0,5 \text{ X}$. In Tabellen 1 und 2 sind jetzt sämtliche Wellenlängen und Frequenzzahlen der Elemente Ta bis U zusammengestellt worden. Die Werte, welche in meinen früheren Tabellen mit ein oder zwei Dezimalen in den Wellenlängen eingeschrieben waren, wurden mit einigen weiter zu besprechenden Ausnahmen ohne weiteres

Tabelle 1. Wellenlängen in X-E. (10^{-11} cm).

	l	α_2	α_1	η	β_4	β_6
73 Ta . . .	1724,2	1529,4	1518,25	1465,5	1342,2	1326,7
74 W . . .	1675,05	1484,52	1473,48	1417,7	1298,74	1287,1
76 Os . . .	—	1398,2	1388,16	—	1215,0	1204,8
77 Ir . . .	—	1359,39	1348,34	—	1176,4	1171,7
78 Pt . . .	1497,23	1321,21	1310,08	1240,1	1139,8*	1139,8*
79 Au . . .	1456,54	1284,89	1273,55	1199,5	1104,4	1110,6
81 Tl . . .	—	1216,03	1204,71	1125	1037,1	1048,0
82 Pb . . .	1346,62	1183,52	1172,02	1090,2	1004,69	1018,8
83 Bi . . .	1312,95	1153,3	1141,15	1057	975,4	991,6
90 Th . . .	1112,41	965,24	953,42	—	789	826,2
92 U . . .	1064,77	920,14	908,33	802,9	745,4	786,6

	β_1	β_3	β_2	β_8	β_7	β_5
73 Ta . . .	1323,54	1303,3	1281,0	1273,8	1260,0	1250,6
74 W . . .	1279,17	1260,00	1241,91	1235,4	1220,8	1212,5
76 Os . . .	1194,59	1177,2	1168,38	—	—	1140
77 Ir . . .	1154,95	1137,9	1132,87	1126,7	—	1103,0
78 Pt . . .	1117,22	1099,50*	1099,50*	1092,8	1078,5	1070,1
79 Au . . .	1080,93	—	1067,75	1060,9	1046,5	1038,2
81 Tl . . .	1012,66	997,8	1007,86	—	988	978,3
82 Pb . . .	979,90*	966,02	979,90*	973,5	959,0	949,52
83 Bi . . .	949,30	935,7	952,93	—	—	922,3
90 Th . . .	762,59*	752,1	791,08	—	—	762,59*
92 U . . .	718,07	708,4	752,68	—	736	724,13

	γ_5	γ_1	γ_6	γ_2	γ_3	γ_4
73 Ta . . .	1170,0	1134,71	1110,0	1102,0	1096,2	1062,4
74 W . . .	1129,2	1095,53	1072,0	1065,84	1059,65	1026,47
76 Os . . .	—	1022,47	—	—	—	—
77 Ir . . .	—	988,41	963,6*	963,6*	956,6	—
78 Pt . . .	985,5	955,45	931,7*	931,7*	925,6	895,0
79 Au . . .	954,2	924,37	901,25*	901,25*	895,68	866,3
81 Tl . . .	894,2	865,29	841,7	844,7	837,9	810,0
82 Pb . . .	863,9	837,08	813,70*	818,2	813,70*	783,6
83 Bi . . .	837,8	810,65	787,4*	792,9	787,4*	761
90 Th . . .	—	651,03	630,1	—	—	—
92 U . . .	—	612,83	592,6	604,4	597,0	—

daraus übernommen. Für ihre Genauigkeit, ebenso wie für die von Herrn Hjalmar von neuem präzisionsbestimmten und freundlichst zur Verfügung gestellten Wellenlängen der α_1 , β_1 , γ_1 des Ta gilt, was in meiner ersten Arbeit¹⁾ angegeben wurde.

Es gibt viele Stellen, wo zwei Linien sehr nahe aneinanderliegen, so daß sie nicht getrennt werden konnten; sie sind in den Tabellen

¹⁾ ZS. f. Phys. 4, 178, 1920, im folgenden mit I bezeichnet.

Tabelle 2. ν/R .

	l	a_2	a_1	η	β_4	β_6
73 Ta . . .	528,50	595,83	600,20	621,83	678,93	686,87
74 W . . .	544,02	613,85	618,45	642,78	701,66	708,03
76 Os . . .	—	651,75	656,45	—	748,25	756,33
77 Ir . . .	—	670,35	675,84	—	774,62	777,75
78 Pt . . .	608,64	689,73	695,58	734,82	799,52*	799,52*
79 Au . . .	625,63	709,22	715,53	759,97	825,15	820,51
81 Tl . . .	—	749,39	756,42	810,30	878,64	869,49
82 Pb . . .	676,70	769,96	777,51	835,90	907,01	894,50
83 Bi . . .	694,07	790,20	798,54	862,32	934,22	918,97
90 Th . . .	819,19	944,08	955,78	—	1155,00	1102,78
92 U . . .	855,84	990,37	1003,23	1134,95	1222,53	1158,70

	β_1	β_3	β_5	β_8	β_7	β_6
73 Ta . . .	688,51	699,23	711,40	715,60	723,30	728,65
74 W . . .	712,39	723,23	733,76	737,60	746,45	751,56
76 Os . . .	762,83	774,08	780,58	—	—	799,65
77 Ir . . .	788,99	800,82	804,39	808,82	—	826,18
78 Pt . . .	815,65	828,80*	828,80*	833,90	844,93	851,57
79 Au . . .	843,02	—	853,46	858,94	870,77	877,70
81 Tl . . .	899,88	913,23	904,16	—	922,64	931,47
82 Pb . . .	929,98*	943,30	929,98*	936,03	950,22	959,72
83 Bi . . .	959,93	973,85	956,28	—	—	987,98
90 Th . . .	1194,94*	1211,67	1151,93	—	—	1194,94*
92 U . . .	1269,08	1286,29	1210,70	—	1238,14	1258,43

	γ_5	γ_1	γ_6	γ_2	γ_3	γ_4
73 Ta . . .	778,86	803,04	820,98	826,90	831,28	857,74
74 W . . .	807,03	831,81	850,08	854,98	859,97	887,77
76 Os . . .	—	891,25	—	—	—	—
77 Ir . . .	—	921,96	945,67*	945,67*	952,64	—
78 Pt . . .	924,71	953,77	978,07*	978,07*	984,52	1018,17
79 Au . . .	955,01	985,83	1011,12*	1011,12*	1017,41	1051,86
81 Tl . . .	1019,14	1053,12	1082,69	1078,83	1087,54	1125,00
82 Pb . . .	1054,83	1088,37	1119,97*	1113,87	1119,97*	1162,89
83 Bi . . .	1087,75	1124,10	1157,55*	1149,20	1157,55*	1196,89
90 Th . . .	—	1399,74	1446,20	—	—	—
92 U . . .	—	1486,98	1537,76	1507,82	1526,41	—

mit * bezeichnet. Hier sollen die Angaben der Wellenlängen bzw. Frequenzen als eine Art Mittelwert aufgefaßt werden. Sehr oft war eine Verbreiterung der Linie sehr gut zu beobachten. Aus dieser Verbreiterung eine Korrektur in den Wellenlängen zu berechnen, habe ich doch nicht versucht. Erstens nimmt im allgemeinen die Breite einer Linie zu mit zunehmender Intensität, und es ist also nicht möglich anzugeben, was ihre „normale“ Breite ist, zweitens hängt es ganz von der relativen Intensität der zwei Komponenten ab,

inwieweit sie jede zu einer Verbreiterung der beobachteten Linie beitragen. Unter Umständen kann ein Fehler, durch das Zusammenfallen verursacht, recht groß werden (von der Größenordnung 1 X).

Die $L\gamma$ -Linien sind jetzt zum Teil anders identifiziert. Bisher wurde die γ_2 immer als die L -Dublett Komponente der β_5 aufgefaßt und dementsprechend dem I_2 -Niveau zugeordnet. Die nach der Ionisationsmethode ausgeführten Messungen von Duane und Patterson ergaben aber für die Wellenlängen der L_1 - und L_2 -Grenzen des W beträchtlich größere Werte, als für die β_5 bzw. γ_2 gefunden wurde. Da es von vornherein klar war, daß eine solche Differenz sich nach unseren jetzigen theoretischen Kenntnissen nicht erklären ließ (die entsprechende Voldifferenz war etwa 90), wurde in II die Vermutung ausgesprochen, daß sich hier vielleicht in die Messungen der Grenzen ein Fehler eingeschlichen hatte. Neue Messungen dieser Grenzen des W von mir nach der photographischen Methode mit einer gewöhnlichen Röhre ausgeführt, gaben in erster Annäherung dieselben Werte wie die Duane und Pattersonschen. Alles ließ sich nun noch zurechtfinden, falls man mit Dauvillier annahm, daß die β_5 und die γ_2 des W anders identifiziert werden müssen¹⁾. Diese Auffassung war aber, was die γ_2 anbelangt, nicht ganz befriedigend, da sie voraussetzte, daß es im γ -Gebiete des W eine beträchtliche Anomalie geben mußte. Es hat sich nun herausgestellt, daß man statt der γ_2 und γ_3 drei Linien anzunehmen hat. Eine Linie, mit γ_6 bezeichnet, bildet ein Sommerfelddublett mit β_5 und gehört offenbar zu L_2 . Die Wellenlängendifferenz $\gamma_1 - \gamma_6$ ist ebenso wie die Differenz $\beta_2 - \beta_5$ von Ta bis U konstant. Weiter gibt es zwei Linien γ_2 und γ_3 , welche miteinander eine konstante Wellenlängendifferenz bilden und ungefähr von derselben Intensität sind. Sie müssen beide zu L_3 gerechnet werden²⁾. Bei Pt und Au fällt γ_6 nahezu zusammen mit γ_2 , bei Pb und Bi mit γ_3 . Bei Ta, W, Tl und U konnten die drei Linien getrennt werden, bei Ta und W liegt γ_6 auf der langwelligen Seite der γ_2 und γ_3 , bei Tl zwischen beiden³⁾ und bei U auf der kurzwelligen Seite. Bei Ta und W ist die Linie γ_6 außerordentlich schwach, in der Umgebung des Pt erleidet sie aber eine wahrscheinlich ziemlich plötzliche Intensitätszunahme, bei Tl war sie z. B. intensiver als γ_2 und γ_3 . Ungefähr bei demselben Element findet eine entsprechende Intensitätsveränderung der β_5 statt.

¹⁾ Dauvillier, C. R., 11. April 1921. D. Coster, C. R., 9. Mai 1921.

²⁾ Als diese Arbeit eben angefangen war, teilte mir Herr Wentzel brieflich eine offenbar aus theoretischen Gründen hergeleitete analoge Vermutung mit.

³⁾ Früher habe ich die drei Linien hier nicht auflösen können (vgl. I, S. 180).

Weiter ist es gelungen, mit ziemlich großer Wahrscheinlichkeit eine neue Linie (β_8) nachzuweisen. Sie liegt nach der kurzwelligen Seite der β_2 und bildet eine konstante Wellenlängendifferenz mit dieser Linie. Man könnte vermuten, daß es eine Verbreiterung der β_2 durch Reflexion im Kristallinnern war. An der β_1 , welche intensiver ist, war aber nirgends eine solche Verbreiterung zu konstatieren, während auf zwei weniger intensiv exponierten Platten (W, Ir) die β_8 völlig von der β_2 zu trennen war (optische Täuschung war hierbei ausgeschlossen). Bei Bi liegt an der kurzwelligen Seite der β_2 die β_1 , und hier war also von der schwachen β_8 nichts zu bemerken, bei U muß sie etwa mit β_4 zusammenfallen. Auch die kräftigste Linie α_1 hatte eine Verbreiterung nach der kurzwelligen Seite, welche aber nicht so weit ausgedehnt war und einigermaßen diffus verlief, so daß man vorläufig glauben muß, daß sie von dem Eindringen der Strahlen in den Kristall herrührt. Von einigen zweifelhaften Linien wird später noch die Rede sein.

Die Wellenlängendifferenz $\beta_4 - \beta_3$ ist auch, wie schon in II erwähnt, konstant von Ta bis U. In der Nähe des Pt muß β_3 die β_2 überkreuzen. Es war hier an der langwelligen Seite der β_2 eine geringe Verbreiterung zu konstatieren, so daß man annehmen darf, daß β_3 hier eine etwas größere Wellenlänge hat als β_2 . Aus oben angegebenen Gründen wurde hier für die β_2 und β_3 nur ein Wert eingesetzt. Die β_3 des Au liegt offenbar zwischen β_2 und β_8 , ein einigermaßen genauer Wert war hier deshalb für β_3 nicht anzugeben. Der früher von mir angegebene Wert dieser Linie ($\lambda = 1060,9 \text{ X}$) muß wohl in erster Annäherung der β_8 entsprechen. Diese Auffassung der β_3 paßt sich auch vorzüglich der Moseleyschen Frequenzbedingung an.

In den Werten der Pb-l, wie in dem Frequenzwerte der U- γ_6 wurden Rechenfehler korrigiert.

Tabelle 3. L-Dubletts.

	$\eta-l$	$\beta_1-\alpha_2$	$\gamma_5-\beta_6$	$\gamma_1-\beta_2$	$\gamma_6-\beta_5$	$\frac{(\beta_1-\alpha_2)}{-(\gamma_1-\beta_2)}$	L_2-L_1
73 Ta .	93,33	92,68	91,99	91,64	92,33	1,04	—
74 W .	98,76	98,54	99,00	98,05	98,52	0,49	98,93
76 Os .	—	111,08	—	110,67	—	0,41	—
77 Ir .	—	118,64	—	117,59	119,49	1,07	—
78 Pt .	126,18	125,92	125,19	124,97	126,30	0,97	126,38
79 Au .	134,34	133,80	134,50	132,37	133,42	1,43	135,69
81 Tl .	—	150,49	149,65	148,96	151,22	1,53	150,76
82 Pb .	159,20	160,02	160,33	158,39	160,25	1,63	160,92
83 Bi .	168,25	169,73	168,78	167,82	169,57	1,91	168,81
90 Th .	—	250,86	—	247,81	251,26	3,05	250,00
92 U .	279,11	278,73	—	276,28	279,33	2,45	276,66

In Tabelle 3 werden noch einmal die L -Dublettdifferenzen zusammengestellt. Die $(L_2 - L_1)$ -Werte sind aus den Duane und Pattersonschen Werten der Grenzen berechnet. Es scheint, als ob nur das $\gamma_1 - \beta_2$ -Dublett eine systematische Abweichung von dem $\beta_1 - \alpha_2$ -Dublett zeigt; daß man aber annehmen darf, daß die übrigen Dubletts genau oder fast genau denselben Wert haben. Tabelle 3 gibt also eine gute Idee der erreichten Meßgenauigkeit.

Tabelle 4. Konstante Wellenlängendifferenzen.

	$\beta_2 - \beta_5$	$\gamma_1 - \gamma_6$	$\gamma_2 - \gamma_3$	$\beta_4 - \beta_3$	$\beta_2 - \beta_8$	$\beta_2 - \beta_7$
Ta	30,4	24,71	5,8	38,9	7,5	21,0
W	29,41	23,53	6,19	38,74	6,5	21,11
Os	28,38	—	—	37,8	—	—
Ir	29,87	24,8	7,0	38,5	6,2	—
Pt	29,40	23,75	6,1	40,3	6,7	21,0
Au	29,55	23,12	5,57	—	6,8	21,25
Tl	29,56	23,59	6,8	39,3	—	19,9
Pb	30,38	23,38	4,5	38,67	6,4	20,9
Bi	30,63	23,25	5,5	39,7	—	—
Th	28,49	20,93	—	36,9	—	—
U	28,55	20,23	7,4	37,0	—	16,68

Tabelle 4 gibt für eine spätere Besprechung einige Wellenlängendifferenzen, welche von Ta bis U ungefähr konstant sind. Wo ziemlich große Abweichungen vorliegen, ist dies oft der Fall, weil an der betreffenden Stelle Überkreuzungen mit anderen Linien stattfinden. Nur bei U und Th scheinen die meisten dieser Differenzen deutlich kleiner zu sein.

Die neuen Messungen erlauben uns, das Schema Fig. A weiter auszubauen. Die K -Linien der schwereren Elemente sind nur für W mit ziemlich großer prozentueller Genauigkeit gemessen. Der Absolutfehler in der Frequenz kann hier aber noch recht groß sein. Es ist also nicht mit Sicherheit zu sagen, wie man diese Linien einzureihen hat. Doch ist es wohl wahrscheinlich, daß $K\beta_1$, wie es Herr Smekal¹⁾ macht, zu M_3 und die langwellige Komponente von de Broglie²⁾ zu M_4 gehört. Damit wäre auch der Widerspruch beseitigt, welcher sonst zwischen der aus Siegbahns Messungen berechneten und der von de Broglie zu 0,7 X-E. gemessenen Wellenlängendifferenz dieser zwei K -Linien bestehen würde³⁾.

¹⁾ ZS. f. Phys. 5, 91, 121, 1921

²⁾ C. R. 170, 1053, 1920.

³⁾ II, S. 146.

Die große Analogie, welche zwischen Röntgenlinien, deren Anfangsniveau im M -Gebiete liegt, und solchen, welche einem N -Niveau zugehören, zu bestehen scheint, erlaubt uns nun, etwas Näheres über die N -Niveaus auszusagen. Die $M\alpha_1$, $M\alpha_2$ und $M\beta$ sind analog den $L\alpha_1$, $L\alpha_2$ und $L\beta_1$. Also das Niveau II (Fig. A), welches, wie schon früher gesagt, wenigstens doppelt ist, muß wohl die Niveaus N_1 und N_2 darstellen. Niveau III ist ebenfalls doppelt und umfaßt N_3 und N_4 . Die Linien γ_2 und γ_3 scheinen den Linien β_4 und β_3 ganz analog zu sein. Sie fangen in N_5 und N_6 an. Es ist nicht unmöglich, daß $K\beta_2$ in Analogie mit $K\beta_1$ doppelt ist und ebenfalls zu N_5 und N_6 gehört. Das Dublett $\gamma_5-\beta_5$ ist dem $\eta-l$ -Dublett analog und gehört zum unteren (siebenten) N -Niveau.

Nach Herrn Smekal (l. c.) soll $M\gamma$ einem Übergange von N_3 bis M_3 entsprechen. Dann muß also die Beziehung:

$L\beta_2 + (L_3 - L_1) = M\gamma + L\beta_3$ oder $(L_3 - L_1) - M\gamma = L\beta_3 - L\beta_2$ gelten. In Tabelle 5 sind die hier interessierenden Frequenzwerte zusammengestellt worden.

Tabelle 5.

	$L_3 - L_1$	$M\gamma$	$(L_3 - L_1) - M\gamma$	$\beta_3 - \beta_2$
W . .	139,07	149,62	- 10,55	- 10,53
Pt . .	174,35	171,58	+ 2,77	0
Au . .	181,24	178,16	3,08	—
Tl . .	199,15	189,77	9,38	9,07
Pb . .	208,32	195,39	12,93	13,32
Bi . .	221,06	201,44	19,62	17,57
Th . .	308,06	249,22	58,84	59,74
U . .	339,76	262,51	77,25	75,59

Im allgemeinen sind die Lagen der Absorptionskanten schwieriger zu bestimmen als die der Linien und dies um so mehr, wenn es eine so schwache Kante wie L_3 gilt. Vorläufig können wir also annehmen, daß die Unstimmigkeit zwischen den letzten zwei Reihen hauptsächlich von einem Fehler im $L_3 - L_1$ -Wert herrührt, bei Pt sollte also dieser Wert etwa drei, bei Bi etwa zwei Einheiten zu groß sein. Dies ist von Interesse bei der Beurteilung der Tabelle 6.

In Fig. A waren β_7 und γ_4 auch vorläufig auf das Niveau II gesetzt. Tabelle 6 gibt hier nähere Auskunft. Die letzte Reihe gibt die Frequenzdifferenz $L\alpha_2 + M\beta - L\beta_7$.

Diese Differenz liegt zum Teile schon außerhalb der Fehlergrenzen und zeigt einen systematischen Verlauf ($L\beta_7$ des Bi kann man nach Tabelle 4 extrapolieren). Wir können hieraus schließen, daß das

Tabelle 6.

	$\gamma_4 - (L_3 - L_1)$	β_7	$L\alpha_2 + M\beta$	Δ
Ta.	728,65 ¹⁾	723,30	725,80	2,50
W.	748,70	746,45	747,95	1,50
Pt.	843,82	844,93	847,37	2,44
Au.	870,62	870,77	871,92	1,15
Tl.	925,85	922,64	923,35	0,71
Pb.	954,57	950,22	949,88	— 0,34
Bi.	957,83	—	976,20	—
U.	—	1238,14	1236,11	— 2,03

Anfangsniveau der $L\beta_7$ nicht mit dem Anfangsniveau der $M\beta$ zusammenfällt und daß wahrscheinlich diese zwei Niveaus einander etwa bei Pb überkreuzen. Überkreuzung der Niveaus habe ich früher (siehe II) für unmöglich gehalten. Es könnte aber sein, daß das Anfangsniveau der $L\beta_7$ schon ein O -Niveau ist. Und wo man einmal die Möglichkeit zugibt, daß die N - und O -Niveaus teilweise übereinander greifen, ist nicht einzusehen, warum ein O - und ein N -Niveau nicht auch einander überkreuzen können.

Falls man Rücksicht nimmt auf den Fehler, welcher den $L_3 - L_1$ -Werten des Pt und des Bi wahrscheinlich anhaftet, kann man weiter aus Tabelle 6 schließen, daß das Anfangsniveau der $L\gamma_4$ etwas höher liegt als das der $L\beta_7$. Dies Niveau sollte also auch zum O -Gebiet gehören. Die β_7 könnte also die analoge Linie der β_6 und der l sein, welche beide auch zwischen einem unteren und einem oberen Niveau verschiedener Gruppen verlaufen, die γ_4 könnte für die schwersten Elemente eine Doppellinie sein analog zu der $\beta_4 - \beta_3$ und zu der $\gamma_2 - \gamma_3$. Eine Schwierigkeit gibt hier aber die neue Linie β_8 . Die Wellenlängendifferenz $\beta_2 - \beta_8$ ist konstant. Es muß daher irgend ein Zusammenhang zwischen diesen zwei Linien existieren. Das wahrscheinlichste ist, daß sie dasselbe Endniveau (L_1) haben. Das Anfangsniveau der β_8 müßte also zwischen N_2 und N_3 liegen. Man könnte vorläufig vermuten, daß auch dies ein O -Niveau wäre, die Analogie mit den anderen Niveaus wäre dann aber hier durchbrochen. In Fig. 1 sind die Niveaus, welche außerhalb der M -Niveaus liegen, eingezeichnet. Die Distanzen sind wieder proportional mit den Energieunterschieden für Bi. Sieben N -Niveaus sind mit einiger Wahrscheinlichkeit zu identifizieren. Die übrigen Niveaus sind mit gotischen Buchstaben angegeben worden. Für Ta und W liegt \mathfrak{C} sicher unterhalb

¹⁾ Da die Grenzen für Ta nicht gemessen sind, wurde hier die Frequenzdifferenz $\gamma_4 - \beta_5$ eingesetzt, welche wahrscheinlich etwa zwei Einheiten kleiner ist als die Frequenzdifferenz $L_3 - L_1$.

N_2 . Die Möglichkeit besteht, daß auch \mathfrak{D} zu den N -Niveaus zu rechnen ist, so daß wir auch bezüglich dieser Niveaus nicht ganz sicher sind.

Die β_5 muß man entweder zum oberen, zirkularen O -Niveau, oder schon zu einem P -Niveau rechnen. Tabelle 7 gibt zum Vergleich die Wellenlängen der β_5 , γ_6 und der γ_4 und die Duane und Pattersonschen L -Grenzen.

Tabelle 7.

Wellenlängen der Grenzen und der härtesten zugehörigen Linien.

	L_1	β_5	L_2	γ_6	L_3	γ_4
W	1213,6	1212,5	1072,6	1072,0	1024,0	1026,47
Pt	1070,5	1070,1	932,1	931,7	888,5	895,0
Au	1038,3	1038,2	899,3	901,25	860,6	866,3
Tl	977,6	978,3	841,5	841,7	805,5	810,0
Pb	949,7	949,52	813,3	813,70	780,3	783,6
Bi	921,6	922,3	787,2	787,4	753,2	761,0
Th	759,6	762,59	628,6	630,1	604,4	—
U	721,4	724,13	591,8	592,6	568,5	—

Für U und Th haben die Grenzen L_1 und L_2 entschieden kleinere Wellenlängen als bzw. β_5 und γ_6 . Aber auch für die anderen Elemente kann man aus folgender Überlegung schließen, daß die Grenzen etwas kleinere Wellenlängen haben müssen als die Linien β_5 und γ_6 .

Tabelle 8.

	l	L_1-M_5	η	L_2-M_5	a_1	L_1-M_1	a_2	L_1-M_2
U	855,84	855,1	1134,95	1131,8	1003,23	1002,17	990,37	989,21
Th	819,19	818,8	—	—	955,78	954,80	944,08	943,15
Bi	—	—	—	—	798,54	797,43	790,20	789,35

	β_1	L_2-M_2	β_3	L_3-M_3	β_4	L_3-M_4
U	1269,08	1265,87	1286,29	1285,78	1222,53	1220,86
Th	1194,94	1193,15	1211,67	1209,77	1155,00	1151,86
Bi	959,93	958,16	973,85	975,86	—	—

Tabelle 8 gibt die Frequenzen einiger von mir gemessenen L -Linien und die Werte, welche man aus den L - und M -Grenzen berechnen kann. Außer möglichen experimentellen Fehlern scheint eine systematische Abweichung vorzuliegen. Hieraus kann man schließen, daß entweder die Wellenlängen der Linien zu klein oder die Wellenlängen der Grenzen zu groß gemessen sind. (Ein Fehler in den M -Grenzen hat auf die Frequenzen viel geringeren Einfluß.) Es ist dann wohl

sehr wahrscheinlich, daß derselbe systematische Fehler auch den Linien oder den Grenzen der übrigen Elemente anhaftet. Auch für Pt, Au, Tl, Pb und Bi und vielleicht für W scheinen also die Grenzen härter zu sein als die Linien β_6 bzw. γ_2 . Auf den von mir photographisch aufgenommenen Platten der Lg_1 und Lg_2 ¹⁾ des W war auf der Grenze der Schwärzungsänderung eine weiße Linie zu konstatieren. Auch

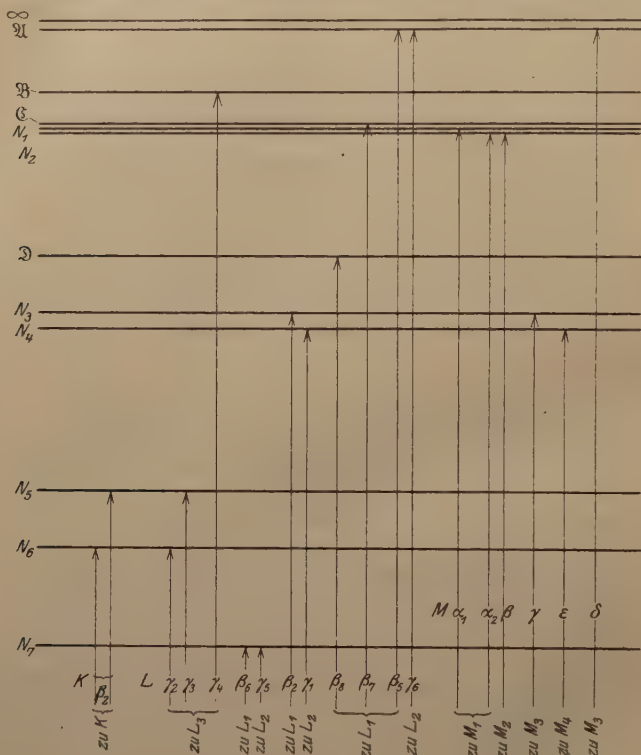


Fig. 1.

das Photometrieren zeigte, daß hier eine Linie zu finden war. Diese Linie entspricht wohl nicht, wie Kossel²⁾ es meint, der Absorption eines Δv -Gebietes, welches den möglichen Bahnen außerhalb des Atoms entspricht³⁾, sondern sie muß wohl ganz wie die schwarzen Emissionslinien — jedenfalls in erster Annäherung — eine Abbildung

¹⁾ Siehe die Reproduktionen in einer an die Phys. Rev. eingesandten Mitteilung.

²⁾ ZS. f. Phys. **1**, 119, 1920. (Siehe vor allem S. 122—124.)

³⁾ Es ist nicht einmal wahrscheinlich, daß es bei den festen Stoffen überhaupt die Möglichkeit zur Ausbildung solcher Bahnen gibt.

des Spaltes sein. Die Anwesenheit dieser Linie zeigt uns gerade, daß die Absorption einer ganz bestimmten Frequenz (oder jedenfalls eines sehr schmalen Frequenzintervalles) bevorzugt wird, welche zu gleicher Zeit die kleinste Frequenz ist, die das bezügliche Elektron mit einem Male zu absorbieren imstande ist. Wir können entgegen der Kosselschen Meinung erwarten, daß man auch für kleinere Wellenlängen als die K -Kante des Eisens eine derartige „Feinstruktur“ bekommen kann, falls man nur mit genügend homogenen Schichten und nicht zu hoher Spannung arbeitet¹⁾. Um die Werte der Absorptionsfrequenzen zu bestimmen, haben wir die Lage der Mitte der Absorptionslinie relativ zu der Mitte der Emissionslinie auszumessen. Vorläufig scheinen die Absorptionslinien des W genau mit der β_5 und der γ_6 zusammenzufallen.

Hoffentlich bekomme ich später Gelegenheit, dieses Problem mit der erforderlichen Genauigkeit weiter zu studieren.

Die Intensitätsänderung der β_5 und der γ_6 in der Nähe des Pt mag mit einer Umlagerung der O -Schale von einer zwei- zu einer dreiquantigen Schale, welche man bei den Pt -Metallen zu erwarten hat, zusammenhängen. Eine genaue Untersuchung der Röntgenspektren der seltenen Erden und der nächstfolgenden Elemente mit niedriger Atomzahl²⁾ könnte vielleicht diese Frage zur Entscheidung bringen.

Nach Kossels grundlegenden Arbeiten ist es wohl wahrscheinlich, daß man die Elektronen, welche zu einem Atome gehören, verteilen kann in K -, L -, M - usw. Elektronen, und von jedem Elektron aussagen kann, zu welcher dieser Gruppen es gehört. Aus der Feinstruktur der Röntgenspektren und speziell aus Sommerfelds Theorie läßt sich folgern, wie es in der neuen Bohrschen Theorie gemacht worden ist, daß jede dieser Gruppen in Untergruppen verteilt sein muß, welche je einer Bewegungsart in Sommerfelds Wasserstofffeinstrukturtheorie entsprechen. Herr Smekal will dies noch weiter treiben und ebensoviel Elektronarten annehmen, wie es überhaupt Unterniveaus im Röntgenspektrum gibt. Dies sucht er durch die Annahme einer dritten Quantenzahl auf ziemlich willkürliche Weise zu erreichen. (Man bekommt nach seiner Annahme eigentlich zu viel

¹⁾ Bei den größeren Wellenlängen, wo meistens die Emissionslinien ein endliches Wellenlängengebiet darstellen, umfassen natürlich auch die Absorptionslinien ein endliches Gebiet. Die Ursache der Unbestimmtheit der Wellenlängen kann hier aber ganz wie bei den Emissionslinien auch für die Absorptionslinien im Atominnern liegen.

²⁾ Auch für unsere Kenntnisse der N -Schale, welche in der Gruppe der seltenen Erden von einer dreiquantigen mit 18 Elektronen zu einer vierquantigen mit 32 Elektronen wird, wäre diese Untersuchung von großer Bedeutung.

Unterniveaus.) Daß man aber mehr Unterniveaus bekommt, als es Bewegungsarten der Elektronen im ungestörten Atom gibt, ist nach einer freundlichen Mitteilung von Professor N. Bohr gerade, was man erwarten sollte. Es ist ganz naturgemäß anzunehmen, daß, wenn ein Elektron aus einer Untergruppe herausgetreten ist, die übrigen Elektronen dieser Untergruppen sich auf mehr als eine Weise zu stationären Zuständen „arrangieren“ können. Von Interesse ist es, zu konstatieren, daß die verschiedenen Niveaus sich ebensogut von Röntgenwellenabsorption wie von Elektronstoß anregen lassen und

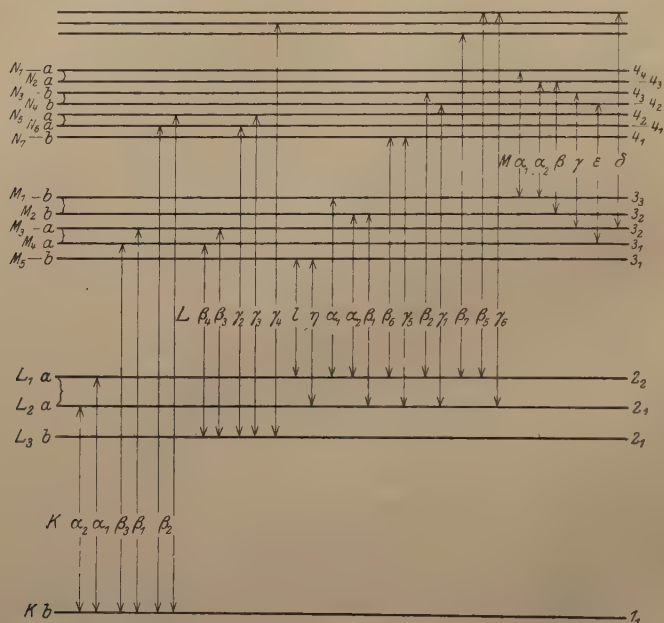


Fig. 2.

also vollständig gleichwertig auftreten. Die Unterniveaus, welche wahrscheinlich aus den verschiedenen Untergruppen von Elektronen entstehen, sind in Fig. 2 (diese Figur gibt nur eine rein schematische Darstellung der verschiedenen Niveaus) mit den zugehörigen Quantenzahlen, durch Symbole der Form n_k eingetragen, bezeichnet, wo n die totale Quantenzahl, k die azimuthale Quantenzahl bedeutet. Bisher scheint es, daß alle elliptischen Bahnen je zu zwei Energieniveaus Anlaß geben; die zirkularen geben nur Anlaß zu einem Niveau. Was nun das Auftreten der a priori möglichen Übergänge betrifft, können wir folgendes sagen. Es scheinen überhaupt nur Übergänge vorzukommen, wo die azimuthale Quantenzahl sich entweder um eine Einheit

ändert oder konstant bleibt. Die Übergänge, wo die azimutale Quantenzahl um eine Einheit kleiner wird, geben im allgemeinen zu den intensivsten Linien Anlaß. Dies ist, was man in Analogie mit dem gestörten Wasserstoffatom erwarten könnte.

Es scheint, daß außerdem noch ein zweites Prinzip herrscht, dessen physikalische Bedeutung noch nicht klar ist. Bemerkenswert ist nämlich, daß es im Röntgenspektrum überhaupt keine „Kombinationstöne“ gibt. Dies hat früher gerade zu der Einführung der Kombinationsdefekte in die Theorie der Röntgenspektren geführt. Die Nichtexistenz reiner Kombinationstöne kann man nun in dem Schema (Fig. 2) dadurch zum Ausdruck bringen, daß man die Niveaus in zwei Gruppen, in der Figur mit a und b bezeichnet, verteilt¹⁾. Es kommen nur Übergänge $a \rightarrow b$ oder $b \rightarrow a$ vor und nicht $a \rightarrow a$ oder $b \rightarrow b$ ¹⁾. Wenn wir die noch unsicheren O -Niveaus außer Betracht lassen, so sehen wir, daß alle Übergänge, welche nach diesem Prinzip möglich sind, auch wirklich auftreten, falls sie nur der anderen Bedingung gehorchen, daß die azimutale Quantenzahl sich nur um höchstens eine Einheit ändern darf. Die Ausnahmen finden sich erstens im M -Gebiet, das noch nicht eingehend durchmustert worden ist. Untersuchungen in diesem Gebiete werden bald im hiesigen Institute anfangen. Zweitens der Übergang $N_4 - L_1$, welcher eine Verbreiterung der β_2 nach der langwelligen Seite bedeuten würde. Diese habe ich auf meinen Platten nicht konstatieren können. Drittens die Übergänge innerhalb einer Niveaugruppe. Man sollte z. B. erwarten, daß der Übergang $L_1 - L_3$ wohl, und der Übergang $L_1 - L_2$ nicht möglich ist. Untersuchungen hierüber, welche leider aus verschiedenen Ursachen sehr zeitraubend sind, sind eben im Gange. Jetzt kann nur konstatiert werden, daß der Übergang $L_1 - L_2$ wahrscheinlich nicht existiert, über $L_1 - L_3$ läßt sich noch nichts sagen. Falls es hier eine Linie geben würde, so wären wir dadurch imstande, die Energiedifferenz $L_3 - L_1$ mit sehr großer Genauigkeit zu bestimmen.

Was die übrigen Niveaus betrifft, so könnte man hier noch L -Dublett Komponenten der β_7 und der β_8 erwarten. Bei Ta und W habe ich an der entsprechenden Stelle der ersten eine wenig prononzierte Schwärzungsänderung konstatieren können, welche kaum von zufälligen Schwärzungsschwankungen zu trennen war. Overn gibt an dieser Stelle auch eine Linie (1079, 4 X). Auf einer etwas geschwärzten, aber sehr schönen Platte des Pb war an dieser Stelle

¹⁾ Schon früher hat mein Freund Dr. H. A. Kramers mich hierauf hingewiesen. Für eine bessere Einsicht in einigen der hier berührten theoretischen Fragen bin ich ihm zu großem Dank verpflichtet.

nichts zu sehen. Da β_7 schon eine sehr schwache und dazu eine diffuse Linie ist, muß man für die härtere Dublettkomponente wohl eine sehr geringe Intensität erwarten. Von der β_3 konnte gar keine L -Dublettkomponente konstatiert werden.

Eine nicht weniger interessante Frage ist es, ob die nach irgend einem Auswahlprinzip verbotenen Linien auch wirklich nicht auftreten. Es ist natürlich immer eine schwierige Sache, sich über die Existenz einer Linie im negativen Sinne auszusprechen. Von den meisten verbotenen Linien kann jedoch behauptet werden, daß, falls sie überhaupt existieren, ihre Intensität doch so gering ist, daß sie mit den jetzt verfügbaren Hilfsmitteln nicht nachweisbar sind. In einigen Fällen, wo ich die Bezeichnungen β_9 und β_{10} einführte, ist ihre Existenz zweifelhaft (siehe Tabelle 9). Die Linie β_9 , welche den

Tabelle 9.

	$\lambda \beta_9$	$\nu \beta_9$	$\alpha_1 + L_3 - L_1$	$\lambda \beta_{10}$	$\nu \beta_{10}$	$\alpha_2 + L_3 - L_1$
Ta. . . .	1242,9	733,22	729,2 ¹⁾	1250,6	728,65	724,83 ¹⁾
W. . . .	1202,1	753,06	757,52	1209,4	753,50	752,92
Pt. . . .	1051,9	866,28	867,16	1057,6	861,63	864,08
Au. . . .	1018,8	894,44	896,77	1025,7	888,64	890,44
Pb. . . .	922,3	987,82	985,83	—	—	—
Bi. . . .	893,8	1019,6	1019,6	—	—	—

Übergang $M_1 - L_3$ darstellen sollte, wäre besonders interessant, weil sie nicht nur einen Verstoß gegen die ab -Regel, sondern auch gegen die Bedingung, daß die azimutale Quantenzahl sich höchstens um eine Einheit ändern darf, bedeuten würde. Außer bei Pb, wo die Nähe der Bromkante (diese liegt bei $\lambda = 918,3 \text{ X}$) störend wirkt, war diese Linie, obwohl sie recht schwach ist, sehr gut von zufälligen Schwärzungsänderungen zu unterscheiden. Falls man nach Tabelle 5 die vermutlichen Fehler in den $L_1 - L_3$ -Werten in Betracht zieht, ist die Übereinstimmung indessen nicht so schön, wie man anfangs denken sollte. Noch unsicherer ist die Linie β_{10} , welche einen Übergang von $M_2 - L_3$ darstellen möchte, welcher Übergang nur nach der ab -Regel verboten ist. Die angegebenen Werte für Ta ²⁾ und W könnten z. B. sehr gut die Linien $K\beta$, in dritter Ordnung der mit Ta und W chemisch homologen Elemente Sb und Te darstellen. Auf einer Platte für Ta wurde auch die Linie $1390,9 \text{ X}$ wahrgenommen, welche sehr

¹⁾ Auch hier wurde statt $L_3 - L_1$ $\gamma_4 - \beta_5$ eingesetzt, dieser Wert muß also um etwa zwei bis drei Einheiten vermehrt werden.

²⁾ Für Ta wurde hier der Wert der β_5 eingesetzt, welcher bei diesem Element zweifelsohne eine Verbreiterung zeigt.

gut die $SbK\alpha_1$ in dritter Ordnung darstellen könnte. Die entsprechende Stelle der $TeK\alpha_1$ dritter Ordnung bei W wurde leider mit zu niedriger Spannung exponiert. Außerdem hat Overn bei W die Linie 1044,5 X konstatiert. Auch auf meiner Platte war hier eine Inhomogenität in der Schwärzung zu sehen. Das γ -Gebiet des Pt und des Au wird leider von dem Br-Bande zu sehr geschwärzt. Nur bei Pb habe ich eine entsprechende Linie zu 801 X gefunden. Diese Linie könnte eventuell einem Übergang N_4-L_3 entsprechen, welcher nach der *ab*-Regel verboten wäre. Auch die von Duane und Stenström für W gemessene Linie $K\alpha_3$ ($L_3 \rightarrow K$) sollte ein Verstoß gegen die *ab*-Regel sein. Es scheint indessen erwünscht, zu versuchen, das Auftreten dieser Linie bei mehreren Elementen nachzuweisen. Hoffentlich gibt mir die beabsichtigte Untersuchung des *M*-Gebietes Gelegenheit, näher auf die Frage der Auswahl zurückzukommen.

Bekanntlich bilden die L_1 - und L_2 -Niveaus ein relativistisches Feinstrukturdulett. Hjalmar¹⁾ hat darauf hingewiesen, daß die M_1 und M_2 auch ein solches Dublett bilden, während dasselbe von mir für die Niveaus M_3 und M_4 konstatiert worden ist (siehe II). Weil jetzt die *N*-Niveaus mit etwas größerer Wahrscheinlichkeit bekannt sind, können wir nun auch diese auf solchen Dubletts untersuchen²⁾. Eine Rechnung ergibt, daß auch die Distanzen N_1-N_2 , N_3-N_4 , N_5-N_6 sich ziemlich gut als relativistische Feinstrukturduletts auffassen lassen. Die übrigen Abstände zweier aufeinander folgenden Unterniveaus lassen sich noch weniger genau berechnen, weil in sie die Differenz der Grenzen L_1 und L_3 eingeht. Doch scheint es, daß diese einer viel niedrigeren Potenz als der vierten Potenz der effektiven Kernladungszahl, wie es von der relativistischen Feinstrukturtheorie gefordert wird, proportional sind; vielmehr einer ersten Potenz, wie man es von einem Konfigurationsunterschiede, welcher sich als ein Unterschied in der Abschirmung auffassen läßt, erwarten könnte. Die systematische Abwechslung der relativistischen Dubletts (in Fig. 2 mit { angegeben) mit „Abschirmungsdubletts“ scheint für das ganze Röntgenspektrum prinzipiell zu sein. Die Feinstrukturduletts sind jetzt (die Abschirmungszahlen sind aus den experimentell gefundenen Werten der Frequenzdifferenzen berechnet, sie sind für die *L*- und *M*-Niveaus ziemlich konstant, für die *N*-Niveaus, wo der prozentuelle Fehler selbstverständlich ziemlich groß ist, gibt die gegebene Zahl jedenfalls richtig die Größenordnung an):

¹⁾ ZS. f. Phys. 3, 262, 1920.

²⁾ Dies scheint inzwischen nach einer freundlichen brieflichen Mitteilung auch schon durch Herrn Wentzel geschehen zu sein.

Relativ. Dublett . .	L_1-L_2	M_1-M_2	M_3-M_4	N_1-N_2	N_3-N_4	N_5-N_6
Quantenzahlen . .	2_2-2_1	3_3-3_2	3_2-3_1	4_4-4_3	4_3-4_2	4_2-4_1
Abschirmung . .	3,5	13	9	33	24	15

Man könnte sich vielleicht darüber wundern, daß die relativistischen Feinstrukturdoublets so konsequent im Röntgenspektrum auftreten, obwohl die Abschirmung für die Unterniveaus derselben Niveaugruppen so ganz verschieden ausfallen kann (z. B. 33 für N_1-N_2 , 15 für N_5-N_6). Einen derartigen Unterschied möchte man eben nach den neuen Bohrschen Anschauungen erwarten. Nach diesen Anschauungen sollen die elliptischen Elektronen der äußeren Schalen während ihres Umlaufes in die inneren Schalen eindringen. In der Nähe ihres Perihels ist der größte Teil ihrer Energie in kinetische Energie umgesetzt, wodurch sie eine große Geschwindigkeitszunahme erleiden (ihre Geschwindigkeit ist hier größer als die mittlere Geschwindigkeit der inneren Elektronen selber). Die Relativitätskorrektur wird also in erster Annäherung herrühren von der Massenveränderlichkeit in dem Teile der Bahn, welcher in der Nähe des Perihels liegt.

Die Möglichkeit einer rationellen Bezeichnungsweise der Röntgenlinien wird jetzt wohl bald erreicht sein. Man könnte z. B. die Linien nach ihrem Anfangs- und ihrem Endniveau benennen, die Linien $L\beta_4$ und $L\lambda$ sollten z. B. bzw. L_3M_4 (Übergang $M_4 \rightarrow L_3$) und L_1M_5 (Übergang $M_5 \rightarrow L_1$) heißen. Für die Praxis der Röntgenspektroskopie ist es aber bequem, die Siegbahn'sche Bezeichnungsweise, welche durch ihre Einfachheit und Übersichtlichkeit (insoweit es experimentelle Dinge betrifft) große Vorteile besitzt und denn auch von fast allen experimentell arbeitenden Röntgenspektroskopikern ziemlich konsequent angewandt wird¹⁾, jedenfalls beizubehalten.

Nachtrag. Nachdem diese Arbeit schon fertig geschrieben war, ist eine bedeutungsvolle Arbeit von Dauvillier (C. R., 30. Mai 1921) über das Uranspektrum erschienen. (Da ich hier mit einem auf die Antikathode geschmierten Uransalz arbeitete, habe ich dies Spektrum nicht so gut bekommen können.) Es ist Dauvillier gelungen, die Linie β_8 (bei ihm β''_3) von der Linie β_4 zu trennen, wodurch die Existenz dieser Linie wohl ganz gesichert erscheint. Merkwürdigerweise findet Dauvillier nun bei Ur auch die Vertreter meiner β_9 und β_{10} (679,7 und 685). Unsere Werte für γ_2 , γ_3 und γ_6 stimmen sehr gut, nur sind diese Linien von Dauvillier anders identifiziert. Eine

¹⁾ Nur für die Linien, deren relative Intensität stark wechselt (β_5 , γ_6), gibt sie einige Schwierigkeiten.

L -Dublett Komponente der β_7 (diese Linie soll hier zwischen γ_2 und γ_3 liegen) wurde für U nicht gefunden. Von zwei γ -Linien (624 und 608) scheinen sich keine Vertreter bei den leichteren Elementen zu finden. In Übereinstimmung mit meiner Erwartung hat nun auch Dauvillier im Absorptionsspektrum eine weiße Linie erhalten, deren Breite etwa der Breite der schwarzen Emissionslinien, also der Spaltbreite entsprach. Für die Volt Differenz der β_5 und der L_1 -Grenze findet Dauvillier etwa 61. Leider läßt sich auch aus dieser Größe noch nicht mit Sicherheit schließen, ob β_5 einem O - oder einem P -Niveau zugehört.

Herrn Professor Manne Siegbahn, der mir alle zu diesen Untersuchungen benötigten Hilfsmittel freundlichst zur Verfügung stellte, schulde ich viel Dank für sein großes Interesse und für seine Ratschläge, von denen diese Arbeit gestützt wurde. Auch Herrn Professor N. Bohr, der so freundlich war, den Teil meiner Arbeit, welcher unmittelbar mit seiner Theorie zusammenhängt, im Manuskript durchzulesen, danke ich herzlichst für sein Interesse und für einige Ratschläge, welche er mir bei dieser Gelegenheit gegeben hat.

Lund, Fysiska Institutionen, 20. Juni 1921.

Die Zerstreuung von β -Strahlen.

Von H. Geiger und W. Bothe.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1921.)

1. Vorbemerkung. Messungen über die Zerstreuung korpuskularer Strahlen bei ihrem Durchgang durch feste oder gasförmige Körper sind unzweifelhaft eines der aussichtsreichsten Mittel, um unsere Kenntnis von der Struktur der Atome weiter auszubauen¹⁾. Bei den α -Strahlen sind die Gesetze, nach denen die Zerstreuung erfolgt, bereits weitgehend bekannt; über die β -Strahlen dagegen wissen wir nur wenig. Dies liegt einmal daran, daß uns hier ein so einfaches und übersichtliches Meßverfahren, wie es die Szintillationszählung bei den α -Strahlen bietet, völlig fehlt, dann auch daran, daß die Zerstreuungsvorgänge selbst sich durch die viel geringere kinetische Energie der β -Strahlen erheblich verwickelter gestalten als bei den α -Strahlen. An Experimentaluntersuchungen liegen für β -Strahlen

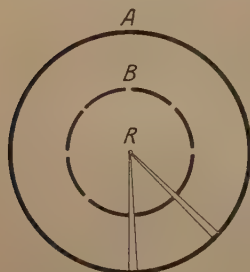


Fig. 1.

Versuchsanordnung.

nur die Messungen von Kovarik und Crowther vor, auf die wir im folgenden zurückkommen. In den hier mitgeteilten Versuchen wurde auf photographischem Wege die Zerstreuung der β -Strahlen für dünne Folien und für kleine Winkel untersucht, da hierfür numerische Angaben noch nicht vorliegen. Die photographische Methode ist hierfür insofern besonders geeignet, als mit ihr bei entsprechender Anordnung vollständige Zerstreuungsbilder gleichzeitig für verschiedene Schichtdicken und Geschwindigkeiten gewonnen werden, deren nachträgliche Auswertung mit immerhin erheblicher Genauigkeit durchführbar ist.

2. Versuchsanordnung. In Fig. 1 bezeichnet A den Querschnitt durch ein zylindrisches, luftdicht verschließbares Zinkgefäß von 7 cm Durchmesser und 5 cm Höhe. In der Mitte dieses Gefäßes befindet sich die Strahlenquelle R, bestehend aus einem dünnwandigen Glas-

¹⁾ Letzte zusammenfassende Darstellung: R. Seeliger, Durchgang korpuskularer Strahlen durch Materie und Konstitution der Atome. Jahrb. d. Rad. 16, 19, 1919.

kügelchen von etwa 1 mm Durchmesser, das mit einigen Millicurie Radiumemanation gefüllt ist. Die β -Strahlen, die von diesem Präparat ausgehen, durchsetzen 2 mm weite Löcher, welche in den Messingzylinder *B* gebohrt sind, und fallen dann auf den an der Innenseite von *A* anliegenden und mit schwarzem Papier bedeckten photographischen Film. Ist das Gefäß während der Aufnahme evakuiert, so markieren sich die Strahlenbündel auf dem Film durch scharf begrenzte runde Schwärzungsflecke. Mit Präparaten von 5 bis 15 Millicurie sind Expositionszeiten von 10 bis 60 Minuten im allgemeinen ausreichend.

Zur Untersuchung der Zerstreuung wurden die Blenden mit Folien verschiedener Dicke und verschiedenen Materials bedeckt. Fig. 2 zeigt als Beispiel eine Aufnahme mit Aluminiumfolien von zu-

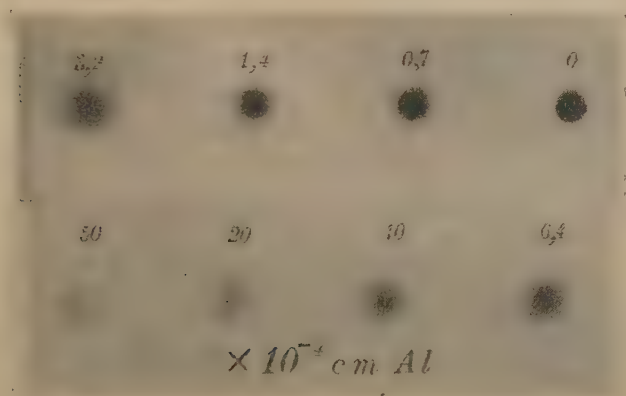


Fig. 2. Zerstreuung inhomogener β -Strahlen.

nehmender Dicke. Während der Durchstoßpunkt bei unbedeckter Blende (oben rechts) scharf begrenzt hervortritt, zeigt sich bereits bei $0,7 \times 10^{-4}$ cm Aluminium eine merkliche Verwaschung des Randes, die bei größeren Dicken immer mehr zunimmt. Bei einer Aluminiumfolie von 50×10^{-4} cm Dicke ist die Zerstreuung schon so beträchtlich, daß der Durchstoßpunkt kaum mehr sichtbar ist. Die Gesamtintensität, die natürlich auch bei solchen Schichten noch nahezu unverändert bleibt, ist nunmehr auf eine so große Fläche verteilt, daß die Schwärzung auf dem durch die γ -Strahlen hervorgerufenen Untergrund verschwindet. Durch diesen Untergrund ist der photographischen Methode eine Grenze gesetzt.

3. Messungen im Magnetfeld. Eine Aufnahme von der Art der Fig. 2 ist zur quantitativen Auswertung wenig geeignet, da ein

mit Emanation gefülltes Röhrchen β -Strahlen stark verschiedener Geschwindigkeiten emittiert. Um die Zerstreuung für einen engerbegrenzten Geschwindigkeitsbereich messen zu können, wurde das evakuierte Gefäß während der Aufnahme in ein magnetisches Feld von etwa 1000 Gauss gebracht, dessen Kraftlinien senkrecht zur Ebene der Strahlenbündel verliefen. Dabei waren zur Verengung des unzerstreuten Bündels die kreisförmigen Blenden durch Rechtecke

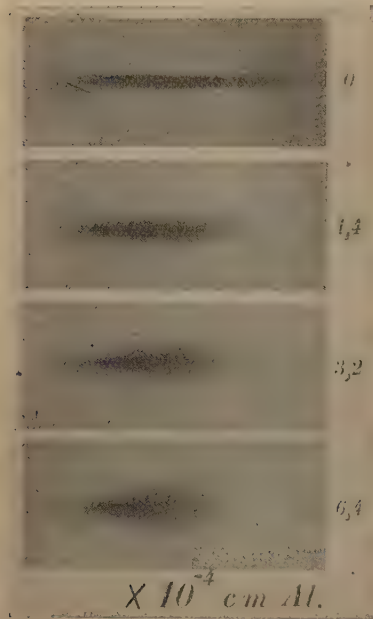


Fig. 3.

Zerstreuung homogener β -Strahlen.

von 2 mm Länge und einigen Zehntel Millimeter Höhe ersetzt. Die lange Seite der Rechtecke lag in der Ebene der magnetischen Ablenkung. Es entstand so auf dem Film (Fig. 3, oben) für jede Blende ein Schwärzungsstreifen von etwa 2,5 cm Länge, der das Geschwindigkeitsspektrum der β -Strahlen darstellte. Der am linken Ende des Streifens liegende Durchstoßpunkt der unabgelenkten γ -Strahlen ist auf den Originalen noch schwach zu erkennen. Eine noch weitergehende Auflösung des Spektrums, als sie durch diese Anordnung erreicht wurde, wäre unzweckmäßig gewesen, da das Auftreten der bekannten β -Strahlenlinien unkontrollierbare Einflüsse auf die Zerstreuungsmessungen ausgeübt hätte. An den an sich sehr homogenen Linien die Zer-

streuung zu messen, ist deshalb unmöglich, weil die Intensität der Linien im Verhältnis zum kontinuierlichen Untergrund zu klein ist¹⁾.

Schaltet man nun bei dieser Anordnung wieder Zerstreuungsfolien in den Strahlengang ein, so zeigt die Aufnahme, wie unterschiedlich die β -Strahlen verschiedener Geschwindigkeit zerstreut werden. Das Schwärzungsband, das man mit dünnen Folien erhält (vgl. Fig. 3), verbreitert sich nach der Seite der abnehmenden Geschwindigkeit immer mehr und verschwindet völlig an Stellen, wo das oberste, unzerstreute Schwärzungsband noch starke Intensität aufweist.

¹⁾ J. Chadwick, Verh. d. D. Phys. Ges. 16, 383, 1914.

4. Auswertung der Aufnahmen. Der Film wurde an mehreren Stellen senkrecht zur magnetischen Zerlegung zerschnitten und der Schwärzungsverlauf entlang der Schnittlinie bestimmt. Die den einzelnen Schnittlinien entsprechende Geschwindigkeit ergab sich aus dem Abstand der Schnittlinie von der Mitte des Durchstoßflecks der unabgelenkten γ -Strahlen.

Die Bestimmung des Schwärzungsverlaufs geschah durch schrittweisen Vergleich mit einer optischen Schwärzungsskala, die gleichzeitig mit dem Film entwickelt wurde. Ein solches Verfahren setzt allerdings voraus, daß für β -Strahlen und Licht dasselbe Schwärzungsgesetz gilt. Ein Kontrollversuch zeigte, daß innerhalb des erforderlichen Bereichs diese Voraussetzung mit hinreichender Annäherung erfüllt ist. Für exakt quantitative Messungen bedürfte allerdings dieser Punkt noch weiterer Aufklärung.

Zieht man von der aufgenommenen Schwärzungskurve den von den γ -Strahlen herrührenden, im übrigen sehr gleichmäßigen Unter-

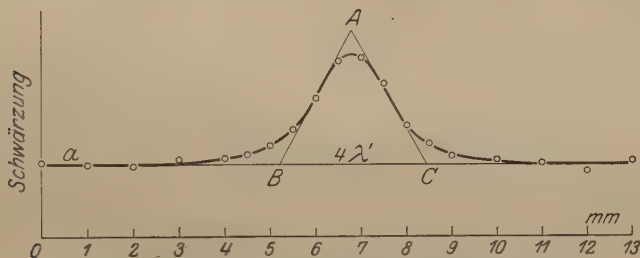


Fig. 4. Auswertung eines Zerstreuungsbildes.

grund ab, so verbleibt eine Kurve, die ungefähr dem Fehlergesetz folgt (vgl. das Beispiel in Fig. 4). Zur Ermittlung der wahrscheinlichsten Ablenkung wurden an diese Kurve die beiden Wendetangenten AB und AC gelegt; die dann zwischen den Wendetangenten auf der dem Untergrund entsprechenden Geraden a abgeschnittene Strecke BC ist gleich dem vierfachen der wahrscheinlichsten Ablenkung λ' . Der so ermittelte Wert λ' wurde für die endliche Breite des unzerstrenten Spaltbildes korrigiert. Für dieses wurde in derselben Weise der Schwärzungsverlauf ermittelt; aus der ganz ähnlich verlaufenden Kurve wurde ein dem obigen λ' entsprechender Wert λ_0 ermittelt. Daraus ergab sich nach den Prinzipien der Fehlertheorie die korrigierte wahrscheinlichste Ablenkung λ nach der Gleichung:

$$\lambda = \sqrt{\lambda'^2 - \lambda_0^2}.$$

Werte von λ , die kleiner sind als etwa 3° , sind ungenau, weil sie sich zu wenig von λ_0 unterscheiden. Sie leiden außerdem unter der immerhin noch bemerkbaren Linienstruktur des Spektrums. Andererseits wird für große Winkel die Messung deshalb unsicher, weil die Zerstreuung dann von derselben Größe wie die magnetische Ablenkung ist. Eine weitere Grenze ist der Meßgenauigkeit gesetzt durch die Unsicherheit in der Dickenbestimmung der dünnen Zerstreuungsfolien; außerdem durch die Inhomogenität des photographischen Films und die damit verbundene Schwierigkeit der Photometrierung. Doch zeigen die im folgenden wiedergegebenen Figuren, daß die allgemeine Form der Zerstreuungsgesetze sich aus solchen Messungen doch mit Sicherheit entnehmen läßt.

5. Meßresultate. Die Abhängigkeit der Zerstreuung von der Schichtdicke ist aus Fig. 5 zu ersehen, in der für Gold, Silber,

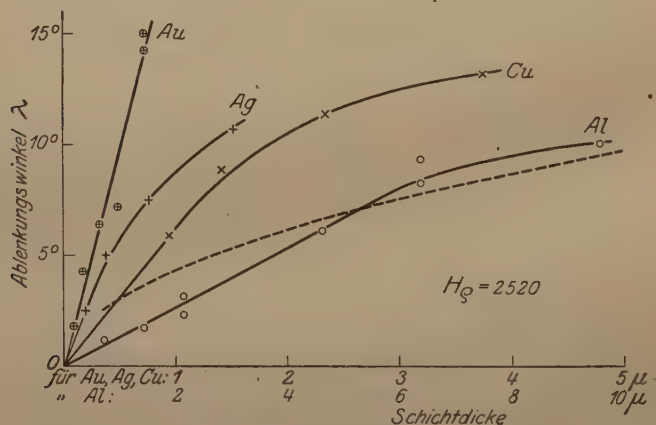


Fig. 5. Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Kupfer und Aluminium der wahrscheinlichste Ablenkungswinkel λ in Graden für eine β -Strahlengeschwindigkeit $v = 0,83c$ entsprechend $H_Q = 2520$ (Gauss \times cm) als Funktion der Schichtdicke aufgetragen ist. Für kleinere Schichtdicken scheint λ proportional der Schichtdicke anzuwachsen, für größere Schichtdicken nehmen die Kurven mehr parabelförmige Gestalt an. Für andere Geschwindigkeiten haben die Kurven ganz analogen Verlauf.

Die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit wird durch Fig. 6 dargestellt, in der die Zerstreuung als Funktion des Abstandes D vom Durchstoßpunkt des unabgelenkten Strahlenbündels aufgetragen ist. Diese Darstellung gibt die Zerstreuung unmittelbar so wieder

wie sie auf dem Film zum Ausdruck kommt. Die Schicht bestand aus $6,4 \cdot 10^{-4}$ cm Aluminium; Ordinaten und Abszissen sind in Millimetern gemessen. Die Umrechnung auf HQ und auf den wahrscheinlichsten Ablenkungswinkel findet sich in Spalte 2 und 4 von Tabelle 1.

Tabelle 1. Abhängigkeit von der Geschwindigkeit;
Schichtdicke konstant = $6,4 \cdot 10^{-4}$ cm Al.

1	2	3	4	5
$D(\text{mm})$	HQ	$\frac{mv^2}{e} \cdot 10^{-13}$	λ	$\lambda \cdot \frac{mv^2}{e} \cdot 10^{-13}$
3,0	8600	25,3	1,4 ⁰	35
5,3	4960	14,1	3,1	44
7,4	3700	10,2	4,9	50
9,5	3000	7,83	7,9	62
12,0	2520	6,29	9,3	59
15,0	2180	5,16	12,8	66
α -Strahlen $v = 1,74 \cdot 10^9$		63	0,6	38

Die Abhängigkeit von der Natur des zerstreuen Elementes zeigt Tabelle 2, in der in Spalte 2 für verschiedene Schichtdicken relative Werte der Größe λ/Z , nämlich des Verhältnisses von Zerstreuung zu Ordnungszahl, eingetragen sind. Für Gold ist dieses Verhältnis gleich eins gesetzt. Für die ersten drei angegebenen Schichtdicken sind die Zahlen der Fig. 5 entnommen. Um aber den immerhin bemerkenswerten Anstieg der Werte von λ/Z mit wachsender Ordnungszahl sicherzustellen, wurde auf einem Film die Zerstreuung für möglichst gleich dicke Schichten der verschiedenen Elemente aufgenommen. Diese Zahlen sind in der letzten Reihe der Spalte 2 eingetragen und zeigen denselben Anstieg.

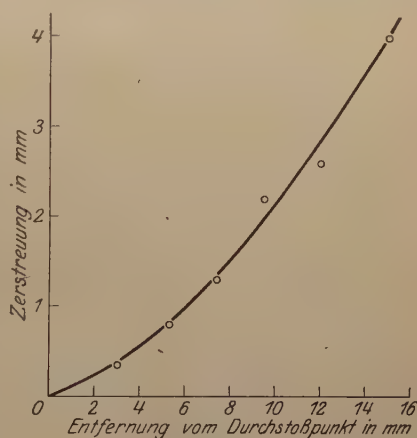


Fig. 6.

Abhängigkeit von der Geschwindigkeit.

6. Diskussion der Resultate. Unter der Annahme, daß für die Wechselwirkung zwischen einem β -Teilchen und den Bestandteilen eines Atoms dieselben Gesetze wie für die α -Teilchen gelten, lassen sich die für α -Strahlen theoretisch wie experimentell gefundenen Zer-

Tabelle 2. Abhängigkeit von der Ordnungszahl.

1 Element Ordnungs- zahl Z	2			
	Relative Werte von λ/Z für Schichtdicke in μ			
	0,3	0,5	0,72	0,76
Al 13 . . .	0,42	0,41	0,41	0,59
Cu 29 . . .	0,86	0,87	0,86	0,86
Ag 47 . . .	1,12	0,98	0,86	0,86
Au 79 . . .	1,00	1,00	1,00	1,00

streuungsgesetze auf die β -Strahlen übertragen. Für α -Strahlen ist die Theorie, welche sich auf die heutige Vorstellung von dem Aufbau der Atome stützt, quantitativ im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen¹⁾. Der Unterschied in der Masse und Geschwindigkeit der beiden Strahlenarten würde sich darin äußern, daß unter sonst gleichen Bedingungen jede einzelne Ablenkung eines β -Teilchens ein konstantes Vielfache der entsprechenden Einzelablenkung eines α -Teilchens betrüge. Demnach müßte sich unter beliebigen Bedingungen das Zerstreuungsbild von β -Strahlen ableiten lassen aus dem entsprechenden Zerstreuungsbild für α -Strahlen, indem man alle Ablenkungswinkel mit einem konstanten Faktor multipliziert. Für nicht zu kleine Schichtdicken zeigt die Theorie, daß die wahrscheinlichste Ablenkung proportional mit der Quadratwurzel aus der Schichtdicke anwächst²⁾, was für α -Strahlen auch experimentell quantitativ bestätigt ist, wenn man von den Komplikationen absieht, die durch die Verringerung der Geschwindigkeit der Strahlen in der Schicht selbst hervorgerufen werden. Die Fig. 5 zeigt nun, daß dieses Gesetz bei β -Strahlen für die kleinsten Schichtdicken nicht mehr gilt, daß sich vielmehr die zunächst annähernd geradlinige Kurve erst bei Schichtdicken von einigen tausendstel Millimetern der Parabelform nähert. Die Abweichung vom Quadratwurzelgesetz bei den äußerst geringen Schichtdicken deutet darauf hin, daß wegen der verhältnismäßig kleinen Zahl der durchquerten Atome die Voraussetzungen für das Fehlergesetz nicht mehr erfüllt sind und daß die Einzelablenkungen schon eine Rolle spielen.

Für Schichtdicken, die mehrmals größer sind als die hier untersuchten, liegen Messungen von Crowther³⁾ vor, die das Quadrat-

¹⁾ E. Rutherford, Phil. Mag. **21**, 669, 1911; H. Geiger, Proc. Roy. Soc. **83**, 492, 1910; H. Geiger u. E. Marsden, Wien. Ber. **121**, 2361, 1912; W. Bothe, ZS. f. Phys. **4**, 300, 1921; **5**, 63, 1921.

²⁾ J. J. Thomson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **15**, 456, 1910; H. Geiger, Proc. Roy. Soc. **86**, 235, 1912; C. G. Darwin, Phil. Mag. **23**, 901, 1912.

³⁾ J. A. Crowther, Proc. Roy. Soc. **84**, 226, 1910.

wurzelgesetz bestätigen. Wenn man aus den Crowtherschen Werten auf die geringen hier benutzten Schichtdicken extrapoliert, kommt man auf Zahlen, die sich an die unseren vorzüglich anschließen. Die in Fig. 5 eingezeichnete punktierte Kurve stellt eine Extrapolation der Crowtherschen Werte für Aluminium dar. Diese Extrapolation stützt sich auf die Voraussetzung, daß die Zerstreuung sich proportional mit der Quadratwurzel aus der Schichtdicke und umgekehrt proportional mit mv^2 ändert. Auch war zu berücksichtigen, daß die von Crowther gemessene Ablenkung Φ mit den hier benutzten λ -Werten durch die Gleichung $\Phi = \lambda \sqrt{2 \ln 2}$ verbunden ist. Die Messungen von Kovarik und Mc Keehan¹⁾ behandeln ein anderes Problem und können zum Vergleich mit unseren Messungen nicht herangezogen werden, vor allem deshalb, weil sie sich auf sehr große Schichtdicken beziehen, durch die die Strahlen völlig diffus werden. Für so große Schichtdicken wird λ von der Größenordnung π oder noch größer; das bedeutet eine gleichmäßige Zerstreuung nach allen Richtungen.

Was die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit anlangt, so ist nach der Theorie anzunehmen, daß die wahrscheinlichste Ablenkung sich proportional mit $\frac{e}{mv^2}$ ändert, wo e die Ladung, m die Masse und v die Geschwindigkeit des abgelenkten Teilchens bedeutet. Für α -Strahlen ist dieses Gesetz wenigstens annähernd erfüllt²⁾. Für β -Strahlen zeigt die Tabelle 1 allerdings ein Anwachsen des Wertes $\lambda \cdot \frac{mv^2}{e}$ mit abnehmender Geschwindigkeit; es ist aber wegen der mangelhaften Definition des Durchstoßpunktes schwer zu entscheiden, ob dieser Gang reell ist, da schon eine kleine Verschiebung des Nullpunktes eine bedeutend bessere Konstanz in Spalte 5 ergeben würde.

Die letzte Zeile der Tabelle enthält die entsprechenden Werte für α -Strahlen. In Anbetracht der großen Verschiedenartigkeit der abgelenkten Teilchen, die sich in ihrer Masse um etwa das 7000fache unterscheiden, ist die Übereinstimmung in der letzten Spalte bemerkenswert.

Was die Abhängigkeit vom zerstreuen Material anlangt, so verlangt die Theorie wenigstens angenäherte Proportionalität zwischen Zerstreuungswinkel und Ordnungszahl des zerstreuen Elementes. Bei α -Strahlen ist dieses Gesetz befriedigend erfüllt³⁾. Für β -Strahlen

¹⁾ A. F. Kovarik und L. W. Mc Keehan, Phys. ZS. **15**, 434, 1914; Phys. Rev. **6**, 426, 1915.

²⁾ F. Mayer, Ann. d. Phys. **41**, 931, 1913.

³⁾ W. Bothe, l. c.

deuten die Zahlen der Tabelle 2 auf ein Anwachsen des Verhältnisses λ/Z mit steigender Ordnungszahl, während man aus den Crowtherschen Messungen für die von ihm benutzten größeren Schichtdicken eine erheblich bessere Konstanz von λ/Z entnehmen kann.

7. Zusammenfassung. Die Zerstreuung der β -Strahlen in Metallen wird bei den geringsten zugänglichen Schichtdicken gemessen.

Für die kleinsten Schichtdicken ist die Zerstreuung kleiner als das Quadratwurzelgesetz erfordert; für größere Schichtdicken ist der Anschluß an die Crowtherschen Messungen hergestellt. Die Abweichung vom Quadratwurzelgesetz bei geringer Schichtdicke wird dadurch erklärt, daß die kleine Zahl der durchquerten Atome die Anwendung des Fehlergesetzes noch nicht zuläßt.

Sieht man von den ziemlich unsicheren Messungen bei hohen Geschwindigkeiten ab, so findet man umgekehrte Proportionalität zwischen Energie und wahrscheinlichstem Ablenkungswinkel.

Vergleicht man die Zerstreuung in verschiedenen Elementen bei ganz geringen Schichtdicken, so ergeben die schweratomigen Elemente eine größere Zerstreuung, als die Proportionalität mit der Ordnungszahl bedingen würde.

Charlottenburg, im Juni 1921.

Beitrag zu einer Theorie über Schichtbildung in Gasen.

Von **Hans Kost** in Bergen bei Traunstein, Oberbayern.

(Eingegangen am 27. Juli 1921.)

Bei den vorliegenden Theorien über Schichtung¹⁾ von Stark²⁾ und Seeliger fehlt die Notwendigkeit, daß man einsehen muß, warum unter bestimmten Bedingungen die Ionisation in der positiven Glimmlichtsäule sich zu einer Schichtbildung ordnen muß und andererseits diese Schichtbildung zerfällt, wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind. Soweit es möglich war, habe ich die folgenden Überlegungen für ganz reinen Wasserstoff an zwei älteren Arbeiten³⁾ nachgeprüft, sie müssen natürlich für jede Art Schichtung und Gas, Doppelschichten, negatives Glimmlicht usw. gültig bleiben.

Träger der Lichtemission in der positiven Glimmlichtsäule sind Moleküle, Atome, Atomionen und Molekülionen. In welcher prozentualen Zusammensetzung sich diese an einer Stelle der Säule befinden, hängt von dem jeweiligen Dissoziationszustande des Gases auf der Entladungsbahn ab. Für die Bildung von Schichten ist es nun notwendig, daß sich an solchen Stellen in überwiegender Zahl Atomionen befinden (bei Gasgemischen kommen auch Kombinationen mit Molekülionen in Frage). Oder man kann auch fordern, daß für Schichtung sich die Träger positiver Ladung notwendig so kombinieren müssen, daß sie über bestimmte Wegstrecken gleiches Geschwindigkeitspotential erreichen. Eine weitere damit zusammenhängende Schichtenbedingung ist die, daß die Geschwindigkeit, die ein Ion unter dem durchlaufenen Potentialgefälle erhält, in ganz bestimmter Beziehung zu der Geschwindigkeit des auftreffenden Elektrons stehen muß. Die Summe dieser Geschwindigkeitsenergien muß gerade gleich der zur Lichtemission notwendigen Energie sein. Bei sehr reinem H_2 ist für den Schichtbereich der alleinige Träger des Stromes das H^+ -Ion. Die Dissoziation beginnt stets vom negativen Glimmlichte aus, so daß es leicht möglich ist, daß geschichtete und ungeschichtete Entladung nebeneinander bestehen, wenn die für den Stromtransport notwendigen Atomionen nicht in ausreichender Zahl

1) Handb. d. Radiologie III, R. Seeliger: Positive Säule.

2) Stark, Ann. d. Phys. 52, 221, 1917.

3) Kost, Diss. Göttingen 1913. Neupert, Diss. Leipzig 1913.

für das ganze Entladungsrohr zur Verfügung stehen. Wird das Entladungsrohr an einer Stelle verengt, so werden sich, dem Flüssigkeitsstrom entsprechend, die Geschwindigkeiten für Elektron und Atomion erhöhen, die Emissionsenergie wird früher erreicht, d. h. der Schichtenabstand wird geringer. Dies beobachtet man an Schichten, die im Magnetfelde abgelenkt werden. Da die Bildung einer Schicht von dem Potentialgefälle zwischen der vorhergehenden und folgenden abhängig ist, so darf, wenn obige Überlegungen richtig sein sollen, dieses doppelte Schichtpotential höchstens gleich der doppelten Ionisierungsspannung werden (Geschwindigkeit für das H^+ -Ion gleich 0). Andererseits muß dieses doppelte Schichtpotential mindestens gleich der Ionisierungsspannung sein. Zwischenwerte sind möglich durch Änderung des Geschwindigkeitspotentials sowohl der Elektronen¹⁾, als auch der Atomionen. Es ist unmöglich, eine Bewegung der Schichten im rotierenden Spiegel festzustellen, da die interruptive Lichtemission der stroboskopischen Methode entsprechend stetig dasselbe Bild herausgreift. Feine Zeitunterschiede müßten sich aber doch bei gut ausgeprägter Schichtung an den Elektroden bei Abgang der Elektronen bzw. Atomionen bemerkbar machen, die vielleicht ein elektrisch schwingungsfähiges System zum Resonnieren bringen könnten. Ich habe damals (l. c.) nach dem Effekt gesucht, ihn aber nicht finden können, weil meine Hilfsmittel zu primitiv waren. Vielleicht ist es mit dem neuen Elektrodenverstärker und Interferenzmethoden möglich, einen Ton zu erzeugen oder die Kreisschwingung auf eine andere Weise nachzuweisen. Die Schichtbildung kristallisiert also aus der ungeordneten Stoßionisation zwischen Teilchen verschiedener Größe jeweils in der Hauptsache eine Art von Zusammenstößen heraus und eignet sich bei reinsten Gasen besonders unter Wirkung eines Magnetfeldes zur getrennten spektralen Beobachtung der Lichtemission von Ionen.

¹⁾ Wiener, Ann. d. Phys. **32**, 80, 1910.

Vergleich der Temperaturskala der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mit der thermodynamischen Skala zwischen 0 und 100°.

Von F. Henning und W. Heuse in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 27. Juli 1921.)

In der Thermometrie unterscheidet man ebenso wie bei den elektrischen Messungen ein praktisches und ein theoretisches Maß. Innerhalb des Bereiches zwischen 0 und 100° sind als Grundlage für das praktische Normalmaß der Temperatur vielfach die vier Quecksilberthermometer benutzt worden, welche Chappuis¹⁾ im Jahre 1887 an das Wasserstoffthermometer konstanten Volumens mit dem Eispunktsdruck 1 m Hg angeschlossen hat²⁾. Bei der Festsetzung der Temperaturskala der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt³⁾ ist statt dessen bestimmt worden, daß als Normalmaß für die Temperatur zwischen -40 und $+500^\circ$ das Widerstandsthermometer aus reinem Platindraht dient, dessen Widerstand als quadratische Funktion der Temperatur angesetzt wird, und daß die Konstanten der Gleichung durch Widerstandsmessungen bei der Schmelztemperatur des reinen Eises, bei der normalen Siedetemperatur des Wassers und der normalen Siedetemperatur des Schwefels ($t = 444,55^\circ$) zu ermitteln sind. Unter der normalen Siedetemperatur ist dabei die Temperatur des gesättigten Dampfes zu verstehen, dessen Druck bei der Schwerkbeschleunigung $g = 980,665 \text{ cm/sec}^2$ durch eine Hg-Säule von 0,76 m Länge und der Temperatur des schmelzenden Eises gemessen wird. Statt der Siedetemperatur des Schwefels kann für die Zwecke der Eichung auch der Schmelzpunkt des reinen Zinks ($t = 419,40^\circ$) Verwendung finden.

Als theoretisches Maß für die Temperaturmessung kommt nur die thermodynamische Skala in Betracht, die mit derjenigen eines idealen Gases übereinstimmt. Von Wichtigkeit ist die Frage nach den Unterschieden zwischen der praktischen und der theoretischen Skala.

Die Verwirklichung der thermodynamischen Skala erfolgt in großer Näherung durch ein Heliumthermometer konstanten Volumens.

¹⁾ P. Chappuis, Trav. et Mém. du Bur. int. 6, 1888.

²⁾ Die von diesen vier Thermometern dargestellte Skala wird wohl als internationale Wasserstoffskala bezeichnet. Es ist zu bemerken, daß diese Skala nicht in demselben Sinne international eingeführt wurde, wie etwa das Meter als Längenmaß, sondern daß sie nach den Beschlüssen des Comité des Poids et Mesures vom 15. Okt. 1887 (Proc. Verb. 1887, S. 85—86) nur als Norm bei den Temperaturangaben des Bureau international dienen soll.

³⁾ Ann. d. Phys. 48, 1034, 1915.

Unter Annahme der Gültigkeit des Gesetzes der korrespondierenden Zustände kann man schließen, daß die Unterschiede zwischen der thermodynamischen Skala und der Skala eines solchen Heliumthermometers mit einem Eispunktsdruck von 1 m Hg oder weniger in dem Gebiet zwischen -100 und $+500^{\circ}$ unter $0,001^{\circ}$ bleiben.

In der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt sind bereits zwischen $+100$ und $450^{01)}$, sowie zwischen -190 und $-258^{02)}$ Platinwiderstandsthermometer an das Heliumthermometer angeschlossen worden. In dem Bereich zwischen 0 und $-190^{03)}$ wurden die Widerstandsthermometer zunächst mit einem Wasserstoffthermometer verglichen; doch konnte nach Bestimmung der Unterschiede zwischen dem Wasserstoff- und dem Heliumthermometer²⁾ auch in diesem Temperaturgebiet die Reduktion auf die Heliumskala vorgenommen werden. Allein zwischen 0 und 100° bestand bisher eine Lücke in den Anschlußbeobachtungen, die um so fühlbarer war, als man gerade in diesem Gebiet die höchsten Anforderungen an die Genauigkeit der Temperaturmessungen stellt und darum auch die Kenntnis des Unterschiedes zwischen der praktischen und der theoretischen Skala besonders erwünscht ist. Von vornherein war allerdings nicht zu erwarten, daß die Unterschiede zwischen den Angaben des Heliumthermometers und denen der Platinthermometer zwischen 0 und 100° Beträge erreichen, welche $0,01^{\circ}$ erheblich überschreiten. Es konnte dies aus den Angaben geschlossen werden, welche Dickinson⁴⁾ zunächst in Gemeinschaft mit Mueller und später mit Osborne über den Vergleich von Platinwiderstandsthermometern mit Quecksilberthermometern mitteilte, die direkt an die Skala des Bureau international angeschlossen waren. Diese Autoren fanden, daß bei Verwendung reinen Platins und unter Annahme des normalen Schwefelsiedepunktes zu $444,60$ bei 50° das Platinthermometer um $0,003$ niedriger zeigt, als der Wasserstoffskala entspricht. Diese Differenz liegt innerhalb der gasthermometrischen Meßgenauigkeit.

Unsere Beobachtungen, die zwischen 0 und 100° seit den Messungen von Chappuis zum erstenmal wieder auf das Gasthermometer unmittelbar zurückgehen, beziehen sich auf die Vergleichung von drei Platinwiderstandsthermometern Nr. 141, 142, 143 mit einem Heliumthermometer konstanten Volumens vom Anfangsdruck 1,01 m Hg.

¹⁾ L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. **35**, 761—774, 1911.

²⁾ F. Henning, ZS. f. Phys. **5**, 264—279, 1921.

³⁾ F. Henning, Ann. d. Phys. **40**, 635—667, 1913.

⁴⁾ H. C. Dickinson u. E. F. Mueller, Bull. Bur. Stand. **3**, 641—661, 1907; H. C. Dickinson u. Osborne, Bull. Bur. Stand. **12**, 56, 1915/16.

Bezüglich aller Einzelheiten der gasthermometrischen Anordnung und Beobachtung kann auf unsere¹⁾ kürzlich erschienene Mitteilung verwiesen werden. Dasselbe Gefäß, welches im vorigen Jahr zuletzt mit Wasserstoff gefüllt war, wurde nach mehrfachem Erhitzen, Evakuieren und Vorspülen mit Helium beschickt. Es mag hier nur wiederholt werden, daß das Gefäß ein Volumen von 297 ccm bei 0° besitzt und daß das gesamte schädliche Volumen 0,551 ccm beträgt.

Die Platinwiderstandsthermometer wurden neu hergestellt, indem reiner Platindraht, von Heraeus in Hanau bezogen, von 0,05 mm Dicke auf 5,5 cm lange Porzellankörper mit kreuzförmigem Querschnitt und gezahnten Längskanten gewickelt wurde. In der üblichen Weise wurden die Platindrähte an jedem Ende mit je zwei silbernen Zuführungsdrähten versehen. Ihre Länge betrug 55 cm. Als Schutz für die Platinwicklung und die Silberdrähte diente ein Glasrohr von etwa 10 mm äußerem Durchmesser, das nach Füllung mit trockener Luft gegen die Atmosphäre abgeschlossen blieb. Die Isolation der Silberdrähte voneinander ist durch dünne Glasröhrchen bewirkt. Den Abschluß der Thermometerhülle bildet ein aus Hartgummi gefertigter Kopf, der entsprechend den vier Zuleitungsdrähten vier Anschlußklemmen trägt, zwei zur Stromzuführung, zwei zur Spannungsabnahme.

Die Widerstandsmessung erfolgte nach der Potentialmethode²⁾. Zum Vergleich diente eine Normalwiderstandsbüchse von 20 Ohm, die sich in Paraffinöl auf Zimmertemperatur befand. Es konnte mit Sicherheit ein Hunderttausendstel des Widerstandes gemessen werden, dem etwa 0,002° entspricht. Die Thermometerdrähte wurden stets mit 0,003 Amp. belastet.

In der Callendarschen Schreibweise benötigt man zur Berechnung der Temperatur t aus dem Widerstand R_t des Platins die drei Konstanten:

R_0 , den Widerstand beim Eispunkt,

$\alpha = \frac{R_{100} - R_0}{100 R_0}$, den mittleren Temperaturkoeffizienten zwischen 0 und 100° und den Koeffizienten

$\delta = \frac{t - t_p}{\frac{t}{100} \left(\frac{t}{100} - 1 \right)}$. Die in dieser Formel auftretende Platin-temperatur t_p ist durch die Gleichung $R_t = R_0 (1 + \alpha t_p)$ definiert.

¹⁾ F. Henning u. W. Heuse, ZS. f. Phys. 5, 285—314, 1921.

²⁾ Vgl. L. Holborn u. F. Henning, Ann. d. Phys. 26, 844, 1908 und F. Henning, Ann. d. Phys. 40, 647, 1913.

Zur Ermittlung des Eispunktwiderstandes R_0 tauchten die Platinthermometer bis etwa 25 cm oberhalb der Platinwicklung in das Bad ein. Der Widerstand R_{100} beim Siedepunkt des Wassers wurde unter Verwendung derselben Siederöhre bestimmt, die auch beim Gasthermometer benutzt wurde und bereits früher näher beschrieben ist. Das Eisbad war ebenfalls das gleiche wie früher. Der Koeffizient δ wurde durch Widerstandsmessungen beim Schwefelsiedepunkt und beim Zinkschmelzpunkt ermittelt. Zur Erzeugung des gesättigten Schwefeldampfes diente ein elektrisch geheizter Ofen¹⁾. Die Einzelheiten der Messung sind früher^{2) 3)} angegeben worden. Für den Zinkpunkt kam dasselbe Metall zur Verwendung, wie im Jahre 1911³⁾ bei Ermittlung der Schmelztemperatur des Zinks. Auch die Meßanordnung war die gleiche.

Die Bestimmung von δ , welche eine Erhitzung der Platinthermometer erfordert, die nicht unbeträchtlich über den Hauptmeßbereich von 0 bis 100° hinausgeht, wurde in einer besonderen Beobachtungsreihe durchgeführt, über die alle Angaben in Tabelle 1 enthalten sind.

Tabelle 1. Bestimmung des Koeffizienten δ der Platinthermometer.

Datum 1921	$t_{\text{beob.}}$	Nr. 141		Nr. 142		Nr. 143	
		R_t Ohm	$t_{\text{beob.-ber.}}$	R_t Ohm	$t_{\text{beob.-ber.}}$	R_t Ohm	$t_{\text{beob.-ber.}}$
12. März	0,000	12,38627	+ 0,016	12,18524	+ 0,014	12,12331	— 0,006
16. "	0,000	697	+ 0,003	591	0,000	364	— 0,013
21. "	0,000	730	— 0,005	607	— 0,003	274	+ 0,006
28. "	0,000	736	— 0,006	624	— 0,006	288	+ 0,003
4. April	0,000	740	— 0,007	621	— 0,006	258	+ 0,009
		12,38706		12,18593		12,12303	
12. März	100,000	17,23100	+ 0,003	16,95311	+ 0,004	16,86591	— 0,010
28. "	100,000	110	+ 0,001	331	0,000	531	+ 0,002
9. April	100,000	137	— 0,004	354	— 0,005	494	+ 0,009
		17,23116		16,95332		16,86539	
14. März	444,95	—	—	32,30584	+ 0,07	—	—
15. "	445,38	32,85832	+ 0,02	—	—	—	—
31. "	419,40	31,73983	— 0,01	—	—	—	—
2. April	419,40	—	—	31,23154	— 0,05	31,06892	— 0,010
	100 α	0,891 061		0,391 221		0,391 186	
	δ	1,486		1,489		1,486	

¹⁾ W. Meissner, Ann. d. Phys. **39**, 1233, 1912.

²⁾ L. Holborn u. F. Henning, ebenda **26**, 860, 1908.

³⁾ L. Holborn u. F. Henning, ebenda **35**, 771, 1911.

R_t bezeichnet die beim Eispunkt, beim normalen Siedepunkt des Wassers und beim Schwefelsiedepunkt bzw. beim Zinkschmelzpunkt beobachteten Widerstände in Ohm. Die Temperatur des Schwefelsiedepunktes ist aus der in den Wärmetabellen¹⁾ der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt angegebenen Formel abgeleitet. Die Reste $t_{\text{beob.-ber.}}$ ergeben sich bei Annahme der in Tabelle 1 angegebenen Koeffizienten α und δ , welche die Beobachtungen am besten darstellen.

Für die Ableitung der Temperatur der Platinthermometer zwischen 0 und 100° konnte bei allen drei Instrumenten derselbe Wert von δ , nämlich $\delta = 1,487$ zugrunde gelegt werden, da die verbleibenden Unterschiede von 2 bis 3 Prom. ungünstigstenfalls (bei 50°) die Temperaturmessung um 0,001° beeinflussen und also die Grenze der Meßgenauigkeit nicht erreichen.

Die Hauptmessungen wurden außer beim Eispunkt und Siedepunkt des Wassers bei 20, 50 und 80° durchgeführt. Die Temperaturen wurden in einem Wasserbad²⁾ von 14 Liter Inhalt erzeugt, das durch eine äußere Spule geheizt und durch einen besonders konstruierten Turbinenrührer sehr wirksam durchmischt wurde. In diesem Bad konnte die Temperatur für längere Zeit auf 0,01° konstant gehalten werden. Örtliche Temperaturdifferenzen innerhalb des Bades waren nicht nachweisbar.

Die Vergleichsmessungen mit dem Gasthermometer wurden vom 20. Juni bis 9. Juli ausgeführt. Während dieser Zeit sind mehrfach sowohl mit dem Gasthermometer als auch mit den Platinthermometern Messungen an den Fundamentalpunkten vorgenommen worden, die allein der Berechnung der Temperatur bei den Vergleichsmessungen zugrunde gelegt sind; auf die entsprechenden Werte der Tabelle 1 ist dabei keine Rücksicht genommen worden. Aus der früheren Beobachtungsreihe wurde nur der Koeffizient δ übernommen. Zwecks Abkürzung der Beobachtungszeit, während der ein sehr hohes Maß der Temperaturkonstanz zu fordern war, wurde mit dem Gasthermometer stets nur ein Platinthermometer verglichen, das meist von Beobachtungstag zu Beobachtungstag wechselte. Unmittelbar darauf erfolgte dann eine Vergleichung der drei Platinthermometer untereinander, ohne daß das Gasthermometer beobachtet wurde. Jede Vergleichsmessung nahm 15 bis 20 Minuten in Anspruch. Die Gesamtheit der Beobachtungsergebnisse ist in Tabelle 2 und 3 enthalten.

¹⁾ L. Holborn, K. Scheel u. F. Henning, Wärmetabellen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1919.

²⁾ L. Holborn u. H. Schultze, Ann. d. Phys. **47**, 1103, 1915.

Die Berechnung der Temperaturen geschah mit folgenden Daten:

A. Platinthermometer.

	141	142	143
R_0 Ohm	12,386 77	12,186 07	12,122 51
R_{100} "	17,281 30	16,953 61	16,865 11
100α	0,391 105	0,391 227	0,391 223
δ	1,487	1,487	1,487

Die geringen Unterschiede dieser Werte von R_0 und R_{100} gegen diejenigen in Tabelle 1 rühren daher, daß Tabelle 1 sich auf eine Zeit bezieht, in welcher durch wiederholte Erhitzungen auf 419 bzw. 444° die Werte R_0 und R_{100} noch eine merkbare, wenn auch sehr kleine Änderung erfuhren. Die vorliegenden Werte gelten dagegen für das spätere Beobachtungsintervall, in welchem Erhitzungen über 100° nicht mehr stattfanden. Die Änderung des Koeffizienten α ist bei Thermometer 142 nicht sicher nachweisbar, bei Thermometer 141 und 143 beträgt sie etwa $\frac{1}{10\,000}$ und liegt auch hier sehr nahe der Grenze der Meßgenauigkeit. Es ist bekannt, daß δ durch diese Unterschiede nicht beeinflusst wird.

B. Heliumthermometer.

$$\text{Eispunktsdruck } P = 1012,564 - 0,0034 \cdot d,$$

wenn d die Anzahl der Tage nach dem 1. Juli bezeichnet.

Mittlerer Spannungskoeffizient zwischen 0 und 100° $\alpha = 0,003\,660\,16$.

Die geringe Änderung des Eispunktsdruckes, die einer täglichen Verschiebung der Temperatur von 0,001° gleichkommt, ist leicht in Rechnung zu setzen und bildet keine Störung der Messungen. Eine Verminderung des Gasdruckes wurde bei dem Heliumthermometer mit Glasgefäß (59^{III}) in etwa demselben Betrage bereits früher¹⁾ mit einer vollständig anderen Anordnung festgestellt.

Der jetzt beobachtete Spannungskoeffizient des Heliums ist etwa $\frac{4}{100\,000}$ größer, als nach unseren kürzlich²⁾ veröffentlichten Messungen zu erwarten war und befindet sich also mit diesen in guter Übereinstimmung.

In Tabelle 2, der die Vergleichsmessungen der Platinthermometer untereinander zugrunde liegen, sind die Mittelwerte M der Temperaturen aller drei Platinthermometer sowie die Unterschiede zwischen den Angaben der einzelnen Thermometer und ihren Mittelwerten ge-

¹⁾ F. Henning, ZS. f. Phys. 5, 266, 1921.

²⁾ F. Henning u. W. Heuse, l. c.

Tabelle 2. Vergleichung der Platinthermometer miteinander.

Datum 1921	141 <i>t</i>	142 <i>t</i>	143 <i>t</i>	<i>M</i> <i>t</i>	141 — <i>M</i> <i>Δt</i>	142 — <i>M</i> <i>Δt</i>	143 — <i>M</i> <i>Δt</i>
20. Juni	+ 0,004 ⁰	+ 0,002 ⁰	+ 0,001 ⁰	+ 0,002 ⁰	+ 0,002 ⁰	0,000 ⁰	— 0,001 ⁰
2. Juli	+ 0,003	+ 0,001	— 0,001	+ 0,001	+ 0,002	0,000	— 0,002
2. "	+ 0,004	+ 0,002	+ 0,001	+ 0,002	+ 0,002	0,000	— 0,001
9. "	— 0,003	— 0,008	— 0,008	— 0,006	+ 0,003	— 0,002	— 0,002
9. "	+ 0,003	— 0,001	— 0,002	0,000	+ 0,003	— 0,001	— 0,002
	+ 0,002	— 0,001	— 0,002	0,000	+ 0,002	— 0,001	— 0,002
16. Juni	22,202	22,208	22,210	22,207	— 0,005	+ 0,001	+ 0,003
20. "	20,952	20,959	20,960	20,957	— 0,005	+ 0,002	+ 0,003
23. "	21,647	21,656	21,648	21,650	— 0,003	+ 0,006	— 0,002
23. "	20,180	20,180	20,184	20,181	— 0,001	— 0,001	+ 0,003
27. "	19,674	19,678	19,677	19,676	— 0,002	+ 0,002	+ 0,001 ¹
27. "	19,749	19,749	19,752	19,750	— 0,001	— 0,001	+ 0,002
5. Juli	19,802	19,807	19,821	19,810	— 0,008	— 0,003	+ 0,011
5. "	19,745	19,745	19,745	19,745	0,000	0,000	0,000
5. "	19,734	19,739	19,738	19,737	— 0,003	+ 0,002	+ 0,001
5. "	19,727	19,728	19,728	19,728	— 0,001	0,000	0,000
					— 0,003	+ 0,001	+ 0,002
17. Juni	51,075	51,073	51,076	51,075	0,000	— 0,002	+ 0,001
24. "	49,510	49,510	49,512	49,511	— 0,001	— 0,001	+ 0,001
24. "	49,116	49,113	49,115	49,115	+ 0,001	— 0,002	0,000
28. "	51,342	51,339	51,335	51,339	+ 0,003	0,000	— 0,004
28. "	51,303	51,302	51,300	51,302	+ 0,001	0,000	— 0,002
6. Juli	51,150	51,146	51,145	51,147	+ 0,003	— 0,001	— 0,002
6. "	51,135	51,131	51,130	51,132	+ 0,003	— 0,001	— 0,002
					+ 0,001	— 0,001	— 0,001
18. Juni	80,317	80,316	80,322	80,318	— 0,001	— 0,002	+ 0,004
25. "	79,794	79,792	79,790	79,792	+ 0,002	0,000	— 0,002
25. "	79,824	79,821	79,833	79,826	— 0,002	— 0,005	+ 0,007
30. "	82,608	82,607	82,604	82,606	+ 0,002	+ 0,001	— 0,002
30. "	82,469	82,463	82,462	82,465	+ 0,004	— 0,002	— 0,003
7. Juli	81,489	81,484	81,482	81,485	+ 0,004	— 0,001	— 0,003
7. "	81,504	81,499	81,498	81,500	+ 0,004	— 0,001	— 0,002
					+ 0,002	— 0,001	0,000
20. Juni	99,987	100,000	99,996	99,994	— 0,007	+ 0,006	+ 0,002
29. "	100,001	99,999	99,999	100,000	+ 0,001	— 0,001	— 0,001
29. "	99,994	99,996	99,998	99,996	— 0,002	0,000	+ 0,002
4. Juli	100,007	100,009	100,004	100,007	0,000	+ 0,002	— 0,003
4. "	100,007	100,006	100,004	100,006	+ 0,001	0,000	— 0,002
8. "	100,001	99,998	99,996	99,998	+ 0,003	0,000	— 0,002
8. "	99,998	99,995	99,993	99,995	+ 0,003	0,000	— 0,002
	99,999	100,000	99,999	99,999	0,000	+ 0,001	— 0,001

bildet. Die Messungen bei 100° sind bereits so reduziert, als wenn der gesättigte Wasserdampf stets unter dem Druck einer normalen Atmosphäre gestanden hätte. Dasselbe gilt von den in Tabelle 3 enthaltenen Messungen des Gasthermometers bei 100°.

Aus Tabelle 3 sind die Unterschiede zwischen den Angaben des Heliumthermometers und dem Mittelwert M der Angaben aller drei Platinthermometer zu entnehmen. Bei Aufstellung dieser Tabelle ist

Tabelle 3.

Vergleich der Platinthermometer mit dem Heliumthermometer.

1921	He-Therm. t	Pt-Therm. M t'	Diff. $t - t'$	1921	He-Therm. t	Pt-Therm. M t'	Diff. $t - t'$
------	------------------	--------------------------	-------------------	------	------------------	--------------------------	-------------------

Fundamentalphunkte des Heliumthermometers.

22. Juni	— 0,001 ⁰	—	—	22. Juni	100,009	—	—
22. „	— 0,007	—	—	22. „	100,002	—	—
2. Juli	+ 0,005	—	—	1. Juli	99,997	—	—
2. „	+ 0,002	—	—	1. „	100,000	—	—
9. „	+ 0,003	—	—	2. „	99,995	—	—
9. „	+ 0,002	—	—	2. „	100,000	—	—
				8. „	100,009	—	—
				8. „	99,997	—	—
				8. „	100,001	—	—

Messungen bei 20, 50 und 80⁰.

23. Juni	21,732	21,722	+ 0,010	6. Juli	51,134	51,142	— 0,008
23. „	21,151	21,141	+ 0,010	6. „	51,126	51,122	+ 0,004
23. „	21,180	21,175	+ 0,005	6. „	51,127	51,120	+ 0,007
27. „	19,669	19,656	+ 0,013		Mittel bei 50 ⁰ : — 0,005		
27. „	19,731	19,730	+ 0,001				
27. „	19,766	19,761	+ 0,005	25. Juni	79,777	79,777	0,000
5. Juli	19,816	19,813	+ 0,003	25. „	79,844	79,834	+ 0,010
5. „	19,722	19,709	+ 0,013	25. „	79,807	79,793	+ 0,014
5. „	19,716	19,711	+ 0,005	30. „	82,652	82,651	+ 0,001
	Mittel bei 20 ⁰ : + 0,007			30. „	82,542	82,538	+ 0,004
24. Juni	49,508	49,515	— 0,007	30. „	82,497	82,485	+ 0,012
24. „	49,495	49,495	0,000	7. Juli	81,463	81,465	— 0,002
24. „	48,783	48,788	— 0,005	7. „	81,505	81,505	0,000
24. „	49,068	49,082	— 0,014	7. „	81,497	81,501	— 0,004
28. „	51,330	51,332	— 0,002		Mittel bei 80 ⁰ : + 0,004		
28. „	51,306	51,320	— 0,014				
28. „	51,294	51,307	— 0,013				
28. „	51,299	51,306	— 0,007				

die Temperaturangabe des mit dem Heliumthermometer unmittelbar verglichenen Platinwiderstandsthermometers auf den Mittelwert M umgerechnet, indem die aus Tabelle 2 gewonnenen Korrekturen (die übrigens im Höchsthalle nur 0,003⁰ betragen) in Ansatz gebracht wurden.

Zusammenfassung. Aus den Tabellen 2 und 3 ist ersichtlich, daß der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtung mit dem Platinwiderstandsthermometer auf $\pm 0,003^0$, derjenige mit dem Gasthermo-

meter auf $\pm 0,005^{\circ}$ anzusetzen ist. Die Mittelwerte für die Unterschiede zwischen dem Helium- und den Platinwiderstandsthermometern betragen bei

t	He—Pt-Therm.
20 ⁰	+ 0,007 ⁰
50	— 0,005
80	+ 0,004

Die rein rechnerische Genauigkeit jeder dieser Zahlen beläuft sich unter der Annahme, daß keine systematischen Fehler vorhanden sind, auf $\pm 0,002^{\circ}$. In Anbetracht des Umstandes aber, daß die einzelnen Tagesmittel bei 50⁰ und 80⁰ größere Abweichungen voneinander zeigen, kann nach unseren Messungen bei diesen Temperaturen ein Unterschied zwischen dem Heliumthermometer und dem Platinwiderstandsthermometer nicht mit Sicherheit angenommen werden. Bei 20⁰ stehen die einzelnen Beobachtungen in so guter Übereinstimmung miteinander, daß der gefundene Unterschied von 0,007⁰ als ein wenig außerhalb der Fehlergrenze betrachtet werden muß.

Ergebnis. Platinwiderstandsthermometer aus reinem Platin, deren Temperaturangaben nach den Bestimmungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt aus einer quadratischen Beziehung zwischen Widerstand und Temperatur abgeleitet werden, weichen in ihren Angaben zwischen 0 und 100⁰ um weniger als 0,01⁰ von der thermodynamischen Skala ab, wie aus dem Vergleich von Platinwiderstandsthermometern mit einem Heliumthermometer konstanten Volumens von 1 m Eispunktsdruck geschlossen wurde.

Integralinvarianten und Quantenhypothese.

Von E. Brody in Göttingen.

(Eingegangen am 29. Juli 1921.)

H. Poincaré¹⁾ führte in die Himmelsmechanik den wichtigen Begriff der Integralinvarianten ein. Da einige von diesen vielleicht auch in der Quantentheorie eine Bedeutung haben, möchte ich hier ihre wichtigsten Eigenschaften ableiten.

Sei

$$\frac{dx_k}{dt} = X_k(x_1, x_2, \dots, x_n, t) \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

ein gewöhnliches Differentialgleichungssystem, wo t die unabhängige („die Zeit“), x_1, x_2, \dots, x_n die abhängigen Variablen („Koordinaten“) sind. Ein Wertsystem von x_1, x_2, \dots, x_n nennen wir einen Punkt im n -dimensionalen Raume, dann wird durch die Lösungen der Differentialgleichungen jedem Punkt im Moment t_0 ein Punkt im Moment t zugeordnet. Denken wir zur Zeit t_0 im n -dimensionalen Raume eine k -dimensionale Mannigfaltigkeit M_0 , d. h. die durch die Gleichungen

$$x_i = \varphi_i(u_1, \dots, u_k), \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (k \leq n)$$

definierte Punktmenge, wo die u -Werte nur durch eine oder mehrere Ungleichungen eingeschränkt sind. Diese Mannigfaltigkeit geht in der Zeit t in eine andere, ebenfalls k -dimensionale M über. Sei nun das k -fache Integral

$$\int \dots \int \sum A d\omega$$

wo die A Funktionen von x_1, x_2, \dots, x_n und t sind und $d\omega$ eine Kombination k -ter Ordnung der Differentiale dx_1, \dots, dx_n . Wenn dieses Integral im Moment t_0 ausgedehnt über M_0 denselben Wert hat, wie im Moment t ausgedehnt über M , dann sagen wir, das Integral sei eine Integralinvariante des Differentialgleichungssystems. Es kann vorkommen, daß, wenn $k < n$, das Integral nur dann seinen Wert behält, wenn die Mannigfaltigkeit M_0 , also auch M , eine geschlossene ist. Dann spricht man von einer relativen Integralinvariante.

Hier soll nicht von der allgemeinen Theorie der Integralinvarianten die Rede sein, sondern nur von denjenigen, welche jedem mechanischen Systeme zukommen. Eine solche können wir sofort

¹⁾ H. Poincaré, Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste. Paris, Gauthier Villars, 1899. T. III. S. 1.

aufschreiben. Seien nämlich q_1, q_2, \dots, q_f die verallgemeinerten Koordinaten, p_1, p_2, \dots, p_f die Impulse eines mechanischen Systems, dann ist

$$J = \int p_1 dq_1 + p_2 dq_2 + \dots + p_f dq_f$$

eine Integralinvariante relativ zu geschlossenen Kurven. Daß dieses Integral gegenüber jeder kanonischen Substitution (Berührungstransformation) seinen Wert behält, sieht man ohne jede Rechnung. Seien nämlich P_k die neuen Impulse, Q_k die neuen Koordinaten, dann ist bekanntlich für jede kanonische Substitution

$$P_1 dQ_1 + P_2 dQ_2 + \dots + P_f dQ_f - p_1 dq_1 - p_2 dq_2 - \dots - p_f dq_f = dS$$

ein totales Differential. Also

$$\int P_1 dQ_1 + \dots + P_f dQ_f = \int p_1 dq_1 + \dots + p_f dq_f + \int dS.$$

Das letzte Glied verschwindet natürlich für jede geschlossene Kurve. Nun hängen nach Hamilton und Jacobi die Koordinaten und Impulse in zwei verschiedenen Zeitpunkten t und t_0 durch eine kanonische Substitution zusammen, nämlich

$$p_1 dq_1 + \dots + p_f dq_f - p_{10} dq_{10} - \dots - p_{f0} dq_{f0} = dS,$$

wo S die Hamiltonsche Wirkungsfunction ist, die die Zeit als Parameter enthält.

Umgekehrt ist leicht zu zeigen, daß ein Differentialgleichungssystem, das die Größe J als relative Integralinvariante hat, kanonisch ist¹⁾.

Angenommen, es sei

$$\frac{dJ}{dt} = \int \dot{p}_1 dq_1 + \dots + \dot{p}_f dq_f + p_1 d\dot{q}_1 + \dots + p_f d\dot{q}_f$$

gleich Null für jede geschlossene Kurve; dann muß

$$\dot{p}_1 dq_1 + \dots + \dot{p}_f dq_f + p_1 d\dot{q}_1 + \dots + p_f d\dot{q}_f$$

ein totales Differential sein. Nun ist

$$p_k d\dot{q}_k = d(p_k \dot{q}_k) - \dot{q}_k dp_k$$

also

$$\dot{p}_1 dq_1 + \dots + \dot{p}_f dq_f - \dot{q}_1 dp_1 - \dots - \dot{q}_f dp_f$$

ein totales Differential $-dH$; demnach wird

$$\dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}; \quad \dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}; \quad q.e.d.$$

Aus dieser relativen Invariante können wir mit Hilfe des Analogons des Stokesschen Satzes für mehrdimensionale Räume eine absolute Invariante zweiter Ordnung

$$J_1 = \iint dp_1 dq_1 + \dots + dp_f dq_f^2)$$

¹⁾ E. T. Whittaker, Anal. Dynamics, S. 266. Cambridge 1904.

²⁾ H. Poincaré, l. c., S. 43.

finden; das Integral erstreckt sich über eine beliebige offene zweidimensionale Mannigfaltigkeit in dem $2f$ -dimensionalen Raume.

Wir ziehen vor, direkt zu zeigen, daß dieses Integral bei jeder kanonischen Substitution invariant bleibt.

Wir denken uns die zweidimensionale Mannigfaltigkeit dargestellt, indem wir die $p_k q_k$ als Funktionen von zwei Parametern u, v geben, dann wird

$$J_1 = \iint \sum_{k=1}^f dp_k dq_k = \iint \sum \frac{\partial (p_k, q_k)}{\partial (u, v)} du dv.$$

Jetzt ist das Integral in den Parametern u und v ein gewöhnliches Doppelintegral.

Sei

$$J'_1 = \iint dP_1 dQ_1 + \dots + dP_f dQ_f = \iint \sum_{k=1}^f \frac{\partial (P_k, Q_k)}{\partial (u, v)}.$$

Führen wir statt p_k, q_k in J_1 Q_k, q_k mit Hilfe der kanonischen Substitution als neue Variable ein

$$P_k = \frac{\partial S}{\partial Q_k}, \quad p_k = -\frac{\partial S}{\partial q_k}, \quad (k = 1, 2 \dots f),$$

so wird

$$\begin{aligned} J_1 &= \iint \sum_i \begin{vmatrix} \frac{\partial p_i}{\partial u} & \frac{\partial q_i}{\partial u} \\ \frac{\partial p_i}{\partial v} & \frac{\partial q_i}{\partial v} \end{vmatrix} du dv = \iint \sum_i \begin{vmatrix} -\sum_k \frac{\partial^2 S}{\partial q_i \partial Q_k} \frac{\partial Q_k}{\partial u} & \frac{\partial q_i}{\partial u} \\ -\sum_k \frac{\partial^2 S}{\partial q_i \partial Q_k} \frac{\partial Q_k}{\partial v} & \frac{\partial q_i}{\partial v} \end{vmatrix} du dv \\ &= -\iint \sum_{i,k} \frac{\partial^2 S}{\partial q_i \partial Q_k} \begin{vmatrix} \frac{\partial Q_k}{\partial u} & \frac{\partial q_i}{\partial u} \\ \frac{\partial Q_k}{\partial v} & \frac{\partial q_i}{\partial v} \end{vmatrix} du dv. \end{aligned}$$

Ebenso führen wir statt P_k, Q_k in J'_1 q_k, Q_k als neue Variable ein:

$$\begin{aligned} J'_1 &= \iint \sum_i \begin{vmatrix} \frac{\partial P_i}{\partial u} & \frac{\partial Q_i}{\partial u} \\ \frac{\partial P_i}{\partial v} & \frac{\partial Q_i}{\partial v} \end{vmatrix} du dv = \iint \sum_i \begin{vmatrix} \sum_k \frac{\partial^2 S}{\partial q_k \partial Q_i} \frac{\partial Q_k}{\partial u} & \frac{\partial Q_i}{\partial u} \\ \sum_k \frac{\partial^2 S}{\partial q_k \partial Q_i} \frac{\partial Q_k}{\partial v} & \frac{\partial Q_i}{\partial v} \end{vmatrix} du dv \\ &= \iint \sum_{i,k} \frac{\partial^2 S}{\partial q_k \partial Q_i} \begin{vmatrix} \frac{\partial q_k}{\partial u} & \frac{\partial Q_i}{\partial u} \\ \frac{\partial q_k}{\partial v} & \frac{\partial Q_i}{\partial v} \end{vmatrix} du dv. \end{aligned}$$

Durch Vertauschung zweier Kolonnen in den Determinanten erkennt man, daß

$$J_1 = J'_1$$

ist.

Damit ist auch, wie oben, bewiesen, daß J_1 von der Zeit unabhängig ist ¹⁾.

Ebenso beweist man, daß

$$J_2 = \iiint \int d p_1 d p_2 d q_1 d q_2 + \dots + d p_{f-1} d p_f d q_{f-1} d q_f,$$

wo jede Kombination zweier Indizes vorkommt, eine Integralinvariante ist; desgleichen für

$$J_3 = \int (6) \int d p_1 d p_2 d p_3 d q_1 d q_2 d q_3 + \dots + d p_{f-2} d p_{f-1} d p_f d q_{f-2} d q_{f-1} d q_f,$$

wo jede Kombination dreier Indizes vorkommt, usw. Das letzte Integral dieser Reihe ist:

$$J_f = \int \cdot (2f) \cdot \int d p_1 d p_2 \dots d p_f d q_1 d q_2 \dots d q_f.$$

Daß dies unabhängig von der Zeit ist, ist bekanntlich der Inhalt des Liouvilleschen Satzes.

Jetzt möchte ich noch zeigen, welche Bedeutung diese Integralinvarianten in der Quantentheorie haben. Ich behaupte, daß die statischen Bahnen bestimmt sind durch die Gleichungen:

$$J_1 = \iint d p_1 d q_1 + \dots + d p_f d q_f = (n_1 + n_2 + \dots + n_f) h$$

$$J_2 = \iiint \int d p_1 d p_2 d q_1 d q_2 + \dots + d p_{f-1} d p_f d q_{f-1} d q_f = (n_1 n_2 + \dots + n_{f-1} n_f) h^2$$

$$\dots \dots \dots$$

$$J_f = \int \cdot (2f) \cdot \int \cdot d p_1 \dots d p_f d q_1 \dots d q_f = n_1 n_2 \dots n_f h^f$$

wo n_1, n_2, \dots, n_f positive ganze Zahlen sind ²⁾. Diese Gleichungen haben aber nur dann einen Sinn, wenn der Integrationsbereich gegeben ist. Setzen wir voraus, daß die Bewegung bedingt periodisch ist, d. h. die Koordinaten und Impulse als f -fache Fourierreihen der Winkelkoordinaten $w_1 \dots w_f$ darstellbar sind, die selbst lineare Funktionen der Zeit sind. Dann führen wir durch eine kanonische Substitution $w_1 \dots w_f$ und die zugehörigen Impulse $\alpha_1 \dots \alpha_f$ als neue

¹⁾ Die Unabhängigkeit von der Zeit läßt sich auch mit Hilfe der Gleichungen

$$\frac{\partial \dot{p}_k}{\partial p_k} + \frac{\partial \dot{q}_k}{\partial q_k} = 0 \text{ leicht zeigen.}$$

²⁾ Zu diesem bemerke ich, daß die Einführung der elementarsymmetrischen Funktionen der Quantenzahlen in den Ansatz mein Freund P. Csillag empfahl.

Variablen ein; dabei blieben, wie wir oben sahen, $J_1 \dots J_f$ invariant. Jetzt bestimmen wir die Integrationsbereiche für J_1, J_2, \dots, J_f durch die Projektionen auf die zweidimensionalen $\alpha_k w_n$ bzw. vierdimensionalen $\alpha_i, \alpha_k, w_i, w_k$ Mannigfaltigkeiten usw., so daß sie für jedes Paar $\alpha_k w_k$ voneinander unabhängig sind. Dann zerfallen aber $J_1 \dots J_f$ in Summe und Produkte einzelner Integrale $\iint d\alpha_k dw_k$ und die Auflösung des Gleichungssystems gibt

$$\iint d\alpha_k dw_k = n_k h \quad (k = 1, 2, \dots, f)$$

die gewöhnliche Formulierung der Quantenbedingung nach Schwarzschild.

Herrn Prof. Born bin ich für sein förderndes Interesse zu größtem Dank verpflichtet.

Göttingen, Theor.-phys. Institut, Juli 1921.

Die Ermittlung der Durchmesser elektrolytischer Ionen mit Hilfe von Kapazitätsmessungen.

Von A. Günther-Schulze in Charlottenburg.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1921.)

Angenommen, auf irgend eine Weise sei eine ebene, blanke Metalloberfläche hergestellt worden, derart, daß die sie bildenden Atome alle in einer Ebene liegen. Diese Ebene werde mit trockener Luft in Berührung gebracht. Dann werden die auf die Metalloberfläche aufprallenden Sauerstoffmolekeln unter Aufspaltung in Sauerstoffatome den Metallatomen ihre lose gebundenen Valenzelektronen zu entreißen suchen. Ist das Metall so elektropositiv, daß ihnen dieses gelingt, so werden sie infolge der erhaltenen negativen Ladung als Ionen an der positiv geladenen Metalloberfläche haften bleiben.

Bei dem Übergange der Elektronen wird eine mehr oder weniger große Energiemenge frei, die die beteiligten Atome in heftige Schwingungen versetzt. Ist der Zusammenhang zwischen den Atomen des Metalls weniger fest (weiches Metall mit niedrigem Schmelzpunkt) und die frei werdende Energiemenge groß, so werden die die Elektronen abgebenden Metallatome aus dem Metallverbände herausgerissen und dadurch neue Atome dem Angriff des Sauerstoffs ausgesetzt, so daß sich eine immer dicker werdende, in sich nicht lückenlos zusammenhängende Oxydkruste auf dem Metall bildet. Dieser Fall liegt beispielsweise beim Natrium vor.

Ist dagegen die frei werdende Energiemenge weniger bedeutend und der Zusammenhang zwischen den Metallatomen sehr fest (hartes Metall mit hohem Schmelzpunkt), so läßt sich vorstellen, daß die Metallatome nicht aus dem Metallverbände herausgerissen werden, sondern in ihrer Lage verharren. Dann muß die Oxydation zum Stillstand kommen, sobald sich eine einzige lückenlose Lage von Sauerstoffionen an die Oberfläche angelagert hat.

Es scheint, als ob dieser Fall beim Tantal vorliegt, das eine Verbrennungswärme mittlerer Größe mit sehr großer Festigkeit und sehr hohem Schmelzpunkt vereint.

Die der Tantaloberfläche aufliegende Sauerstoffionenschicht isoliert, solange die an ihr liegende Spannung zum Freimachen der von den Sauerstoffatomen gebundenen Elektronen nicht ausreicht.

Wird eine derartige Tantaloberfläche in eine wässrige, z. B. 1 normale CsNO_3 -Lösung getaucht, so läßt sich erwarten, daß alsbald unter der Einwirkung der NO_3 -Ionen die Oxydation der Oberfläche

weitergeht und sich eine dickere Oxydschicht bildet. Dieses läßt sich jedoch voraussichtlich vermeiden, wenn das Tantal beim Eintauchen von vornherein negativ polarisiert, d. h. die Anionen von ihm ferngehalten werden. Man wird zu diesem Zweck folgendermaßen verfahren: Eine Platinschale wird mit 1 normaler CsNO_3 -Lösung gefüllt und mit dem positiven Pol eines 2-Volt-Akkumulators verbunden. Ein sorgfältig trocken in Luft polierter Tantalstab wird an den negativen Pol des Akkumulators angeschlossen und sodann unter Spannung in die CsNO_3 -Lösung getaucht. Dann liegen an der Tantaloberfläche

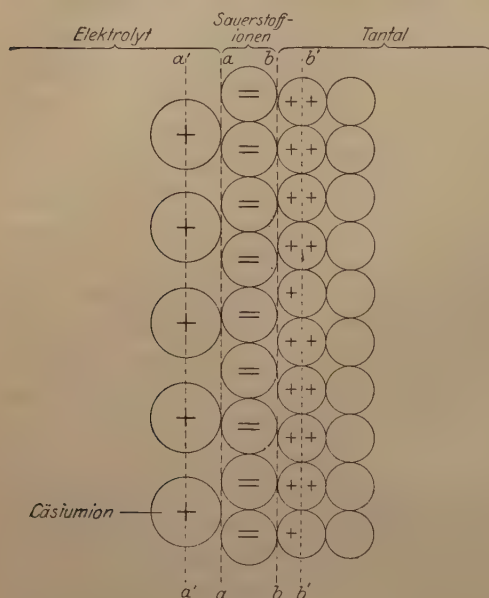


Fig. 1.

die in Fig. 1 grob schematisch unter Weglassung der Wassermolekeln wiedergegebenen Verhältnisse vor.

Offenbar ist das Gebilde der Fig. 1 ein Kondensator, dessen Belegungen das Tantalmetall einerseits, der Elektrolyt andererseits und dessen Dielektrikum die dazwischenliegende Schicht ist.

Die Kapazität eines aus zwei parallelen Flächen gebildeten Kondensators ist

$$C = \frac{f\epsilon}{4\pi\delta},$$

wenn δ der Abstand der „Belegungen“, ϵ die Dielektrizitätskonstante, f die Oberfläche ist.

Was ist nun in Fig. 1 für δ einzusetzen? Auf der Seite des Tantals ist die Belegungsgrenze entweder die Ebene b , wenn man annimmt, daß die Valenzelektronen sich im Innern des Metalls überall frei bewegen, also auch bis an die Grenze b vordringen können, oder die Ebene b' , wenn angenommen wird, daß die Elektronen in Metallen zwar leicht von einem Atom zum nächsten überspringen können, aber doch stets um irgend ein Atom rotieren, so daß für im Vergleich dazu langsame Bewegungen ihre Ladung im Mittelpunkt des Atoms konzentriert zu denken ist. Jedenfalls ist aber, solange mit Tantal gearbeitet wird, die Lage der Grenze konstant. Der Einfachheit halber soll im folgenden die Grenze b zugrunde gelegt werden.

Auf der Seite des Elektrolyten dagegen ist die Grenze der Belegung zweifellos die Ebene a' . Denn die Ladung der Cäsiumionen ist in ihrem Mittelpunkt konzentriert zu denken.

Für den Abstand δ der Belegungen ist also die Strecke $a' - b$ zu setzen.

Wenn hier auch nur eine einzige Atomschicht vorliegt, so dürfte sich die Dielektrizitätskonstante ähnlich bei makroskopischen Körpern definieren lassen als Quotient aus der tatsächlich gemessenen zu der bei gleichem Abstand im Vakuum vorhandenen Kapazität. Die Schicht $a' - b$ ist ein dem Cäsiumoxyd Cs_2O verwandtes Gebilde. Es ist demnach ein ϵ etwa zwischen 3 und 6 zu erwarten.

Ein Vorstoß in dieses Gebiet der Atome führt also auf verschiedene teils unsichere, teils unbekannte Größen. Es kommt hinzu, daß die Forderung, eine für atomare Dimensionen ebene Oberfläche herzustellen, technisch nicht erfüllbar ist. Denn eine hochglanzpolierte, optisch ebene Oberfläche dürfte noch nicht atomar eben sein. Damit entfällt die Möglichkeit, die wahre Größe der Oberfläche f zu ermitteln, und man muß sich damit begnügen, durch stets gleiche Behandlung der Oberfläche zu erreichen, daß ihre atomare Unebenheit möglichst konstant bleibt, so daß sich konstante Meßresultate ergeben.

Trotz dieser Unsicherheiten lassen sich aus den angestellten Überlegungen folgende experimentell leicht prüfbaren Folgerungen ziehen:

1. Wenn auf dem Tantal eine isolierende, ein Atom starke Sauerstoffionenschicht liegt, deren Veränderung durch negative Polarisierung verhindert wird, so muß die elektrostatische Kapazität dieser Schicht von der Höhe der Polarisierungsspannung und von der Dauer der Einschaltung bei hinreichender Polarisierungsspannung unabhängig sein.

2. Wenn diese Schicht beim Fehlen negativer Polarisierung durch die Wirkung der NO_3 -Anionen verstärkt wird, so muß ihre Kapazität mit der Dauer der Einschaltung abnehmen.

3. Die aus der gemessenen Kapazität ermittelte Dicke der Schicht, geteilt durch die Dielektrizitätskonstante ϵ , muß kleiner als $0,6 \mu$ sein.

4. Die Kapazität muß von dem Ionenradius des verwandten elektrolytischen Kations abhängen. Sie muß für H^+ am größten sein und bei den Alkalien von Li bis Cs abnehmen.

Die Versuche, zu denen mich die vorstehenden Überlegungen geführt haben, sind gesondert veröffentlicht, um experimentelle Ergebnisse und darauf aufgebaute Folgerungen scharf auseinander zu halten.

Die Versuche zeigten zunächst, daß die Zersetzungsspannung von RbNO_3 am Tantal 0,4 Volt und von HNO_3 0,5 Volt höher lag als am Platin.

Diese Differenz von 0,4 bis 0,5 Volt dürfte diejenige Spannung sein, die erforderlich ist, um die atomare Sauerstoffionenschicht auf dem Tantal zu „durchschlagen“. Der Durchmesser eines Sauerstoffatoms ist $0,328 \mu\mu$. Da die Volumina negativer Ionen, soweit bekannt, größer sind als die der Atome, aus denen sie entstanden sind, läßt sich der Durchmesser eines Sauerstoffions zu etwa $0,360 \mu\mu$ ansetzen. 0,4 Volt Spannungsgefälle auf $0,360 \mu\mu$ entsprechen 1,1 Millionen Volt pro Millimeter. Bei makroskopischen festen Körpern werden Durchschlagsfestigkeiten von 0,5 Millionen Volt pro Millimeter erreicht. Bedenkt man, daß hierbei Verunreinigungen die Durchschlagsfestigkeit außerordentlich verringern und stets die schwächste Stelle für sie maßgebend ist, so erscheint der Unterschied der beiden Werte erklärlich.

Die Kapazitätsmessungen ergaben in der Tat, daß die Kapazität der dielektrischen Schicht von der Polarisationsspannung und von der Dauer der Einschaltung für Spannungen von mehr als 0,5 Volt unabhängig ist, während bei geringeren Spannungen, insbesondere bei der Polarisationsspannung Null die Kapazität mit der Dauer der Einschaltung asymptotisch beträchtlich abnahm, die Dicke der dielektrischen Schicht also wuchs, derart, daß sie nach $\frac{3}{4}$ Tagen die $2\frac{1}{2}$ -fache Dicke erreichte.

Der erwartete Einfluß des Kations auf die gemessene Schichtdicke zeigte sich stark ausgeprägt, und es erscheint von Interesse, die ermittelten Werte mit den auf anderem Wege erhaltenen Ionenradien in Beziehung zu bringen. Hierzu sei der Durchmesser eines Sauerstoffions zu $0,36 \mu\mu$ angenommen. Als Ionenradien erscheinen die von M. Born¹⁾ aus der Hydratationswärme berechneten am geeignetsten, da sie sich ebenfalls auf elektrolytische Ionen beziehen. Damit ergeben sich die Werte der Tabelle 1.

Tabelle 1.

Kation	Radius nach Born cm	δ Dicke der dielektrischen Schicht berechnet	$\frac{\delta}{\epsilon}$ gemessen	ϵ
H	$0,0625 \cdot 10^{-7}$	0,4225	0,0224	18,9
Li	$0,149 \cdot 10^{-7}$	0,509	0,0448	11,4
Na	$0,159 \cdot 10^{-7}$	0,519	0,0389	13,4
K	$0,200 \cdot 10^{-7}$	0,560	0,0442	12,7
NH ₄	—	—	0,0439	—
Rb	$0,224 \cdot 10^{-7}$	0,584	0,0577	10,1
Cs	$0,222 \cdot 10^{-7}$	0,582	0,0575	10,1

¹⁾ M. Born, ZS. f. Phys. 1, 45, 1920.

In den einführenden theoretischen Erwägungen war die Erwartung ausgesprochen, daß ε zwischen 3 und 6 liegen würde. Nun steckt in dem ε der Tabelle 1 der Oberflächenquotient. Wird die Annahme, das wahre ε liege zwischen 3 und 6, beibehalten, so würde sich der Oberflächenquotient zu etwa 3 ergeben, d. h. die atomare Oberfläche würde dreimal so groß sein als die makroskopische. Es spielen hier jedoch noch andere bei Besprechung des Temperatureinflusses zu erörternde Fragen hinein.

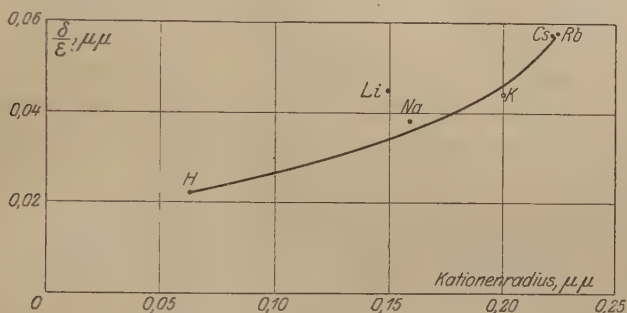


Fig. 2.

Die δ/ε -Werte der Tabelle sind in Fig. 2 graphisch als Funktion der Ionenradien aufgetragen, wobei die Frage entsteht, wie die verbindende Kurve durch die Punkte zu legen ist. Verbindet man die Punkte für Cs und Rb mit dem für H durch eine Gerade, so würden die Punkte für Li, Na, K in diese Gerade fallen, wenn die Ionenradien des

Li	9 Proz. größer,
Na	15 " kleiner,
K	20 " kleiner

als die von Born angegebenen Radien wären, während die von H, Cs und Rb die richtige Größe hätten. Nun läßt sich kein einleuchtender Grund dafür finden, daß gerade die Ionen von Na und K soviel kleiner sein sollen, als die von Born ermittelten Werte.

Legt man dagegen die Kurve so, wie es in Fig. 2 geschehen ist, so fällt nur Li stark aus der Kurve heraus und dafür dürfte ein triftiger Grund vorliegen. Lithium ist nämlich das einzige Alkali, das mit Kristallwasser (3 Mol) kristallisiert, also 3 Mol Wasser besonders festhält. Angesichts der Fig. 2 liegt der Schluß nahe, daß es diese Wassermolekeln auch beim Anlagern an die dielektrische Schicht nicht abgibt und daß sein Durchmesser dadurch um 31 Proz. verdickt erscheint.

Aus der nahen Übereinstimmung der Werte für K und NH_4 würde folgen, daß auch die Kationenvolumina beider nahezu gleich sind. Von M. Born ist der Radius des NH_4 -Ions nicht bestimmt worden. Bei einem Versuch, die Ionenradien mit Hilfe der Molvolumenänderungen beim Basenaustausch in Permutit zu ermitteln, fand ich in der Tat für K und NH_4 fast genau den gleichen Radius¹⁾.

Endlich sei darauf hingewiesen, daß nach Tabelle 1 bei Rb und Cs, die nach Born nahezu den gleichen Ionenradius haben, auch δ/ϵ nahezu gleich ist.

Die Kapazitätsmessungen geben also alle Einzelheiten im Verhalten der Ionenradien getreulich wieder.

Weiter hatten die Versuche ergeben, daß bei Mischung von KNO_3 und HNO_3 schon sehr geringe Mengen von HNO_3 eine beträchtliche Verringerung von δ/ϵ zur Folge haben. Der Grund hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß sich die Wasserstoffionen auf Kosten der Kaliumionen an der dielektrischen Schicht ansammeln, weil sie infolge ihrer geringeren Größe näher an sie herankommen können. Dieses gilt allgemein. Stets wird man bei Mischungen von Elektrolyten die Dicke des kleineren Kations messen, wenn von ihm mehr als Spuren vorhanden sind. Auf größte Reinheit der Elektrolyte ist also besonderes Gewicht zu legen. Kationenradien von Elektrolyten, die infolge von Hydrolyse merklich sauer reagieren, sind aus diesem Grunde leider nicht meßbar.

Bezüglich des Einflusses der Temperatur hatten die Messungen ergeben, daß δ/ϵ mit steigender Temperatur beträchtlich abnimmt, solange nicht durch die Temperaturerhöhung eine Weiteroxydation des Tantals eingeleitet wird. Die nächstliegende Vermutung, die sich zur Erklärung dieser Erscheinung aufdrängt, dürfte die sein, daß bei 0° C alle Kationen von starken Wasserhüllen umgeben sind, so daß ihr Abstand von der Sauerstoffionenschicht groß ist und sich ein großes δ/ϵ ergibt, und daß mit zunehmender Temperatur die Wasserhüllen dünner werden, so daß die Kationen näher an die Schicht herankommen und δ/ϵ abnimmt. Die Kurven der Fig. 4²⁾ der experimentellen Untersuchung zeigen nun, daß diese Annahme verfehlt ist.

Wäre sie nämlich richtig, so müßte die Änderung der Ionendicke mit der Temperatur prozentual um so weniger ausmachen, je dicker die dielektrische Schicht ist. Der Quotient $\left(\frac{\delta}{\epsilon}\right)_{0^\circ} : \left(\frac{\delta}{\epsilon}\right)_{75^\circ}$ beispielsweise

¹⁾ Günther-Schulze, ZS. f. Phys. 5, 324, 1921.

²⁾ Diese Zeitschrift S. 244.

müßte für die Kurve *ab* am größten und für die Kurve *de* am kleinsten sein. Die Ermittlung dieses Quotienten ergibt jedoch:

Tabelle 2.

Kurve	Gemessener Quotient	Vermuteter Quotient
<i>a — b</i>	1,69	1,69
<i>c — b</i>	1,69	1,39
<i>e — d</i>	1,67	1,16

Hiernach ist der Quotient von der Dicke der dielektrischen Schicht unabhängig. Daraus folgt, daß nicht eventuelle Änderungen der Kationendurchmesser die Ursache der Temperaturabhängigkeit der Schicht sind, sondern daß deren Ursachen in der Schicht selbst liegen (indem z. B. vielleicht ϵ mit der Temperatur stark zunimmt). Weiter hatte sich ergeben, daß bei jedem Kation bei einer bestimmten Temperatur die Weiteroxydation des Tantals trotz schützender negativer Polarisierung einsetzt. Folgende Temperaturen waren gefunden worden:

Kation	H	Na	NH ₄	K	Li	Cs	Rb
Temperatur	26°	35°	> 100°	80°	80°	90°	90°

Die Kationen sind nach ihrer gemessenen Größe geordnet. Die Temperatur zeigt (bis auf NH₄) den gleichen Gang.

Hiernach beginnt also die Oxydation bei um so niedriger Temperatur, je kleiner das Kation ist, so daß eine rein mechanische Erklärung dieser Oxydation naheliegt: Je größer das Kation ist, um so besser vermag es das Tantal gegen Berührung mit NO₃-Ionen zu schützen.

Diese Erscheinung regt die Frage an, wie dicht denn eigentlich die Kationen auf der dielektrischen Schicht aufliegen. Rechnet man mit der makroskopisch gemessenen Oberfläche, so ergibt sich z. B. für Cäsium, daß bei einer negativen Polarisierungsspannung von 2,0 Volt die Cäsiumionen 71 Proz. der verfügbaren Längen und 50 Proz. der verfügbaren Fläche einnehmen. Ist der Oberflächenquotient etwa 3, so würde die von den Cäsiumionen eingenommene Fläche allerdings nur noch 17 Proz. der gesamten Fläche betragen. Sehr große zusammengesetzte organische Kationen würden also bei 2,0 Volt Polarisierungsspannung nicht mehr nebeneinander Platz haben.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es möglich ist, mit Kapazitätsmessungen in das Gebiet atomarer Dimensionen vorzudringen, und wenn sich dabei zunächst auch verschiedene Unsicherheiten und Schwierigkeiten ergeben, so ist doch zu hoffen, daß diese sich durch weitere Untersuchungen werden beheben lassen.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Annahme diskutiert, daß eine an der Luft trocken polierte Tantaloberfläche mit nur einer einzigen Schicht Sauerstoffionen lückenlos überzogen ist.

2. Taucht man eine solche Oberfläche unter gleichzeitiger negativer Polarisierung in einen Elektrolyten, so verhindert die negative Polarisierung ein Dickerwerden der Sauerstoffionenschicht. Diese bildet jetzt das Dielektrikum eines Kondensators, dessen Belegungen das Tantalmetall und der Elektrolyt sind. Die Kapazität dieses Kondensators ist zeitlich konstant und für negative Polarisierungsspannungen von 0,5 bis 2,4 Volt von der Spannung unabhängig.

3. Bei Annahme einer einzigen Sauerstoffionenschicht auf dem Tantal ist der Abstand der „Belegungen“ dieses Kondensators = Durchmesser des Sauerstoffions + Radius des elektrolytischen Kations, da dessen Ladung in seinem Mittelpunkt liegt. Infolgedessen steigt der Abstand der Belegungen, nimmt die Kapazität ab, wenn man von kleineren zu größeren Kationen, von H zu Cs übergeht.

4. Für Li ergeben die Messungen, daß es wahrscheinlich 3 Mol Kristallwasser bei der Anlagerung an die dielektrische Schicht festhält und dadurch verdickt erscheint.

5. Werden einem Elektrolyten mit großem Kation Spuren eines Elektrolyten mit kleinem Kation zugesetzt, so nimmt der „Abstand“ stark ab, weil das kleinere Kation die größere an der dielektrischen Schicht verdrängt.

6. Die Kapazität der Schicht nimmt mit der Temperatur beträchtlich zu. Die Ursache liegt in der Sauerstoffionenschicht selbst, nicht in einer Abnahme des wirksamen Kationenradius.

Beiträge zur elektrolytischen Ventilwirkung: II. Die Polarisationskapazität des Tantals.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Von **A. Günther-Schulze** in Charlottenburg.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1921.)

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ ist gezeigt worden, daß die Ursache der elektrolytischen Ventilwirkung eine äußerst dünne „wirksame Schicht“ ist, die sich bei der Formierung des als Anode dienenden Ventilmetalles auf seiner Oberfläche ausbildet und dem Strom einen so hohen Widerstand bietet, daß sie als nahezu isolierendes Dielektrikum eines Kondensators sehr großer Kapazität angesehen werden kann. Die Abhängigkeit der Kapazität dieser wirksamen Schicht von der an ihr liegenden Formierungsspannung war bisher nur für höhere Spannungen von 10 Volt aufwärts untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit sind die Versuche auf das Gebiet sehr geringer positiver und über die Spannung Null hinaus auch auf negative Spannungen ausgedehnt worden.

Es handelt sich also hier um ähnliche Erscheinungen wie die Polarisationskapazität, die von verschiedenen Forschern, wie Helmholtz, Kohlrausch, Warburg, Wien, Nernst, Orlich, Krüger u. a., theoretisch und experimentell untersucht worden ist, worüber sich z. B. in Graetz's Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus II, 3, S. 548 ff., eine ausführliche Zusammenstellung findet.

In zwei Punkten unterscheidet sich jedoch die vorliegende Untersuchung von den bisherigen. Erstens ist die Oberfläche von Tantal ebenso wie z. B. von Aluminium in Luft, selbst unmittelbar nach mechanischer Bearbeitung, mit einer lückenlosen äußerst dünnen, das Metall vor der Berührung mit Luft und damit vor weiterer Oxydation schützenden Oxydschicht überzogen, und da Tantaloxyd elektrolytisch in wässriger Lösung nicht reduzierbar ist, bleibt diese Oxydschicht auch bei negativer Polarisation des Tantals in wässriger Lösung bestehen. Die bisherigen Messungen von Polarisationskapazitäten wurden dagegen stets mit Metallen angestellt, bei denen derartige von der Polarisation unabhängige isolierende Schichten nicht vorhanden waren, vielmehr die Polarisationskapazitäten erst durch die Polarisation, sei es mit besonderem Gleichstrom, sei es mit dem zur Messung dienenden Wechselstrom, gebildet wurden.

¹⁾ Günther-Schulze, Ann. Phys. (4) 23, 226, 1921.

Zweitens wurde bei den vorliegenden Messungen streng darauf gehalten, daß die zur Messung der Kapazität verwandte Wechselspannung klein gegen die Polarisationsspannung war (Messungen mit der Polarisationspannung Null natürlich ausgenommen), so daß sie die Erscheinungen nicht störte.

I. Negative Polarisation. Zunächst wurde die Stromspannungskurve bei negativer Polarisation des Tantals aufgenommen, um zu sehen, wie hoch die negative Polarisation sein durfte.

Vom Tantalstab wurde eine Oberfläche von 0,15 qcm durch einen straff übergezogenen Gummischlauch abgegrenzt und unter Spannung in eine 3n-Lösung getaucht, die sich in einer als Anode dienenden Pt-Schale befand. Die Anodenoberfläche betrug 120 qcm. Infolge des Elektrodenverhältnisses 1:800 war für die e, i -Kurve praktisch nur die Tantalelektrode maßgebend. Als Elektrolyt dienten RbNO_3 und HNO_3 . Zum Vergleich wurden dieselben Versuche mit einer Pt-Elektrode von 0,12 qcm Oberfläche ausgeführt. Tabelle 1 enthält

Tabelle 1.

Kathode	e Volt	i MA	e/i Ohm	Elektrolyt
Ta	— 2,20	0,01	220 000	3 n RbNO_3
	— 2,35	0,3	7 800	
	— 2,40	0,4	6 000	
Pt	— 1,80	0,05	36 000	
	— 1,90	0,15	12 600	
	— 2,00	0,4	5 000	
Ta	— 1,50	0,05	30 000	3 n HNO_3
	— 1,60	0,10	16 000	
	— 1,67	0,40	4 180	
Pt	— 1,00	0,05	20 000	
	— 1,10	0,10	11 000	
	— 1,20	0,50	2 400	

die Spannungen, zwischen denen der Zersetzungsstrom einsetzt. Die graphische Auftragung der e, i -Kurven ergibt für die Zersetzungsspannungen an der Kathode folgende genaueren Werte:

1.	3 n RbNO_3	2.	3 n HNO_3
Ta	2,20 Volt	Ta	1,55 Volt
Pt	1,80 „	Pt	1,05 „
Differenz . .	0,40 Volt	Differenz . .	0,50 Volt

Tabelle 1 zeigt, daß bei Tantal in RbNO_3 bis 2,20 Volt der Widerstand der Oxydschicht für Kapazitätsmessungen hinreichend hoch ist und leicht durch Vorschaltung eines Widerstandes vor die Vergleichskapazität kompensiert werden kann.

Die Kapazitätsmessungen wurden in der Schaltung der Fig. 1 ausgeführt. In dieser ist S ein Summer, der mit 4 Volt über den Widerstand w (10 Ohm) geschlossen war und die Frequenz 500 hatte. Von w wurde der Wechselstrom unter Zwischenschaltung des Kondensators c ($4\mu\text{F}$) der Brücke zugeführt, um den Gleichstrom des Summers von ihr fernzuhalten. C war der Vergleichskondensator, in der Regel $6\mu\text{F}$, r diente zum Kompensieren der Energieverluste der zu messenden Kapazität C_x , wozu im allgemeinen 10 bis 20 Ohm erforderlich waren.

Da C_x gemessen werden sollte, während es an einer zwischen 0 und 2,4 Volt beliebig veränderlichen polarisierenden Spannung lag, mußte für eine derartige Spannungsquelle gesorgt werden, die möglichst geringen inneren Widerstand haben mußte, um die Messungen nicht zu komplizieren. Hierzu wurde eine Zelle aus drei positiven und vier negativen Aluminiumplatten von je 4 qdm Oberfläche und je 3 mm Abstand in Ammoniumphosphat mit Hilfe der Batterie E und des Regulierwiderstandes W auf die gewünschte mit dem Voltmeter V ablesbare Spannung polarisiert. Der innere Widerstand der Zelle betrug 0,001 Ohm, die elektrostatische Kapazität $2500\mu\text{F}$, so daß beides nicht störte. Die zu messende Tantalzelle C_x lag in der Regel bei geschlossenem Schalter s unmittelbar an e . Nur zur Messung wurde s geöffnet.

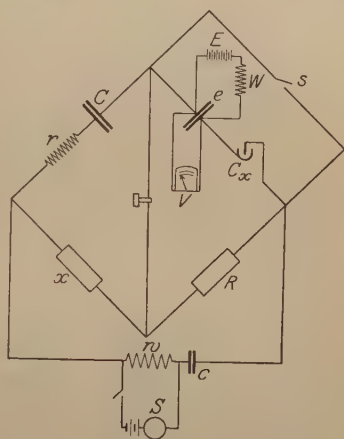


Fig. 1.

Das zu den Messungen benutzte Ende des 4 mm dicken Tantalstabes wurde vor jeder Messungsreihe in stets gleicher Weise mit Schmirgelpapier 4/0 trocken poliert und auf ihm durch einen übergezogenen Ventilschlauch eine Länge von etwa 35 mm abgegrenzt, so daß die wirksame makroskopische Oberfläche 4 bis 5 cm² betrug. Die zweite Elektrode war entweder eine Platinschale von 120 cm² oder ein Platinreagenzrohr von 65 cm² wirksamer Oberfläche. Letzteres wurde bevorzugt, weil bei ihm der Elektrolytwiderstand geringer war. Die gemessenen Kapazitäten hatten die Größenordnung von 80 μF . Bei der Frequenz 500 war also $\frac{1}{wC} =$ rund 4 Ohm und es war erwünscht, daß der Widerstand des Elektrolyten klein dagegen war. Deshalb

wurde auch möglichst mit konzentrierten Lösungen gearbeitet, deren spezifische Leitfähigkeit in der Nähe des Maximums lag. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln ergab sich ein gutes, mit dem Kurbelkasten α gut einstellbares Telephonminimum. Die zur Messung dienende Wechselfspannung hatte an der Tantalzelle den Wert von etwa 0,04 Volt.

Zur Ermittlung des Einflusses der Polarisationsspannung auf die Kapazität wurde der Tantalstab unter $-0,5$ Volt in $2,5\text{ n KNO}_3$ -Lösung getaucht, die Spannung dreimal stufenweise zwischen $-0,5$ und $-2,4$ Volt variiert und aus allen Messungen das Mittel gebildet. Bei den Messungen mit der geringsten Spannung von $-0,5$ Volt nahm die Kapazität jedesmal etwas ab, so daß das Mittel aus allen Messungen etwas niedriger liegt, als bei einer frisch eingesetzten Tantalelektrode. Die Messungen ergaben:

Polarisations- spannung Volt	Kapazität eines cm^2 μF
$-0,50$	15,92
$-1,00$	16,13
$-1,50$	16,08
$-2,00$	16,21
$-2,40$	16,72

Danach ist die Kapazität der dielektrischen Schicht von der Polarisationsspannung unabhängig, nur bei geringer Spannung sinkt sie etwas, und bei der höchsten Spannung von $2,4$ Volt, bei der schon der Stromdurchgang durch die Zelle beginnt, ist sie etwas größer.

Messungen mit Hilfe anderer Elektrolyte zeigten ganz den gleichen Verlauf.

Mit der Dauer der Einschaltung änderte sich die Kapazität in der Regel in den ersten drei Minuten nach dem Einschalten um einige Prozent, um dann konstant zu bleiben.

Wurde dagegen die Zelle ohne irgendwelche polarisierende Spannung eingeschaltet, so ergab sich in 1 n CsNO_3 -Lösung bei 26°C folgendes:

Tabelle 2.

Eintauch- dauer	Kapazität pro cm^2 μF	Dicke der Schicht δ/ϵ $\mu\mu$	Eintauch- dauer	Kapazität pro cm^2 μF	Dicke der Schicht δ/ϵ $\mu\mu$
25 sec	17,15	0,0516	10,00 min	11,38	0,0776
1,25 min	15,10	0,0586	15 "	10,97	0,0805
2,25 "	13,73	0,0644	33 "	9,75	0,0906
4,00 "	12,90	0,0685	52 "	9,27	0,0954
7,00 "	11,80	0,0749	940 "	6,86	0,1288

Die relative Schichtdicke δ/ε wurde aus der Formel

$$\frac{\delta}{\varepsilon} = \frac{f}{4\pi C}$$

berechnet, indem für f die makroskopisch gemessene Oberfläche eingesetzt wurde. Die Zahlen haben also nur relativen Wert.

Die Tabelle 2 zeigt deutlich, wie die Oxydschicht auf dem nicht durch negative Polarisierung geschützten Tantal dauernd dicker wird, so daß sie nach $\frac{3}{4}$ Tagen bereits die $2\frac{1}{2}$ -fache Dicke erreicht hat. Auch nach dieser Zeit ist der Vorgang noch nicht zum Stillstand gekommen. Andererseits ist er nicht an die Spannung 0 Volt geknüpft, sondern beginnt, bei Zimmertemperatur, bereits bei einer negativen Polarisierungsspannung von $-0,5$ Volt. Diese reicht also nicht mehr aus, um das Tantal vor weiterer Oxydation zu schützen.

Die bisherigen Versuche konnten ohne Veränderung der für jede Versuchsreihe einmal hergestellten Tantaloberfläche durchgeführt werden. Bei der Untersuchung verschiedener Elektrolyte ist das nicht mehr möglich. Denn sobald die polarisierende Schutzspannung von der nassen Tantalelektrode abgeschaltet, oder die Elektrode gar gespült wird, setzt Oxy-

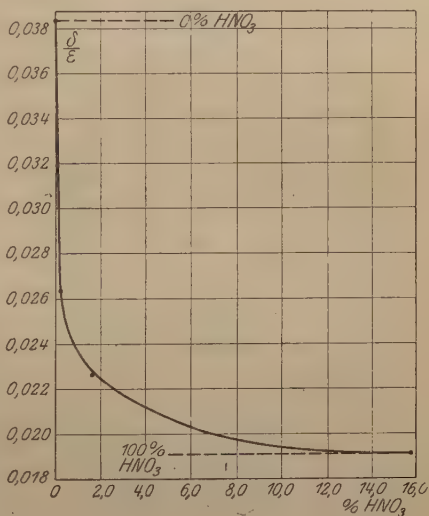


Fig. 2.

dation ein. Ein Verdrängen des einen Elektrolyten durch einen anderen ohne Ausschalten der Spannung empfiehlt sich im allgemeinen nicht, weil, wie sich später zeigen wird, die geringsten Spuren eines fremden Elektrolyten die Ergebnisse empfindlich fälschen können.

Also mußte die Elektrode vor jeder Versuchsreihe möglichst auf gleiche Weise neu abgeschmirgelt werden. Damit kommt der Quotient makroskopisch gemessene Oberfläche : tatsächliche Oberfläche in den Vergleich der Elektrolyte hinein. Da er trotz sorgfältigster Konstanz des Schmirgelverfahrens schwankte, wurden eine ganze Reihe Versuche mit den verschiedenen Elektrolyten angestellt und die Mittel genommen. Die Schwankungen der Einzelwerte geben ein Bild der Veränderlichkeit der erwähnten Oberflächenquotienten.

Sämtliche Lösungen waren 3-normale Nitrats bis auf KNO_3 , das 2,5 n und CsNO_3 , das 1 n verwandt werden mußte, da die Löslichkeit nicht weiter reichte. Kontrollversuche zeigten, daß die Kapazität innerhalb dieser Grenzen von der Konzentration des Elektrolyten unabhängig ist.

Tabelle 3. Werte in $\mu\mu$.

Versuchsreihe Nr.	H	Li	Na	K	NH_4	Rb	Cs
1	0,020 51	—	—	—	—	0,050 00	0,046 70
2	0,020 20	0,037 03	0,035 20	0,038 43	0,042 36	0,047 60	0,047 30
3	0,020 10	0,038 23	0,033 00	0,034 30	0,042 50	0,045 10	0,045 70
Mittel 1-3	0,020 27	0,037 63	0,034 10	0,036 37	0,042 43	0,047 8	0,046 6
4	0,025 00	0,053 50	0,046 40	0,054 80	0,045 80	0,070 70	0,070 20
5	0,024 50	0,050 60	0,041 00	0,049 30	0,045 30	0,065 00	0,065 50
6	0,024 00	—	—	—	—	0,067 80	0,069 50
Mittel 4-6	0,024 50	0,052 05	0,043 70	0,052 05	0,045 55	0,067 8	0,068 7

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Sie zeigt, daß in der Tat nicht unbeträchtliche Schwankungen in den Einzelwerten vorkommen, die jedoch in keiner Weise die starke Änderung der Schichtdicke mit dem Ion verwischen können, wie sie sich in den Mittelwerten besonders deutlich heraushebt.

Bei den Versuchsreihen 4—6 wurde ein neuer Bogen Schmirgelpapier, angeblich gleicher Sorte, verwandt. Die Versuche zeigen überall, daß dieser neue Bogen viel besser poliert als der erste, so daß der Oberflächenquotient kleiner, δ/ϵ also größer war.

Hiernach ist also die relative Schichtdicke δ/ϵ am kleinsten, wenn die Kationen aus Wasserstoff, am größten, wenn sie aus Cäsium oder Rubidium bestehen, während sich für die übrigen Ionen mittlere Werte ergeben.

Tabelle 4 und Fig. 2 zeigen, wie sich die Dicke der dielektrischen Schicht verhält, wenn HNO_3 und KNO_3 gemischt werden.

Tabelle 4.

Gehalt des Elektrolyten an		$\frac{\delta}{\epsilon}$
KNO_3	HNO_3	
Proz.	Proz.	$\mu\mu$
100,0	0,0	0,0384
99,75	0,25	0,0264
98,32	1,68	0,0227
95,0	5,0	0,0216
84,3	15,7	0,0185
50,0	50,0	0,0192
0,0	100,0	0,0201

Hiernach bewirken schon Spuren des kleinen H-Ions einen starken Abfall des δ/ε des Kaliums.

Mit der Temperatur steigt die Gefahr, daß die negative Polarisation zur Verhinderung der Oxydation nicht mehr ausreicht. Man erkennt eine derartige Weiteroxydation leicht daran, daß die Kapazität bei konstanter Temperatur sich mit der Zeit ändert. Um das festzustellen, muß man aber für jede Temperatur einen neu polierten Stab verwenden und dann wegen der Inkonstanz des Oberflächenfaktors aus vielen Versuchen das Mittel nehmen. Viel einfacher erhält man den Einfluß der Temperatur, wenn man einen frisch polierten Stab bei 0° C einschaltet und, während er an Spannung liegt, die Temperatur bis 100° C steigen läßt, indem man von 5° zu 5° die Kapazität mißt.

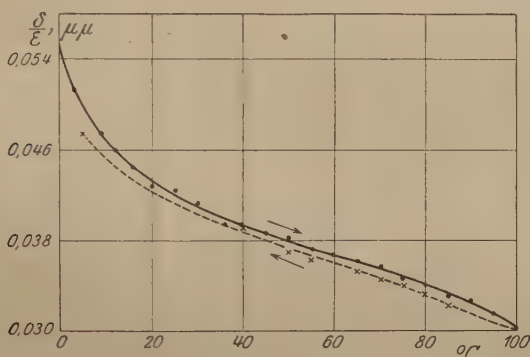


Fig. 3.

Auch in diesem Falle hat man ein genaues Kriterium dafür, ob Oxydation stattgefunden hat, indem man die Temperatur wieder bis 0° C sinken läßt. Erhält man bei abnehmender Temperatur die gleichen Kapazitätswerte wie bei steigender, so hat man die Sicherheit, daß die dielektrische Schicht nicht durch Oxydation verdichtet worden ist, denn eine einmal entstandene Oxydschicht bildet sich bei Tantal unter keinen Umständen wieder zurück.

Die obenstehende Fig. 3, die die Abhängigkeit von δ/ε in 3 n NH_4NO_3 von der Temperatur zeigt, ist ein gutes Beispiel für eine oxydationsfreie Messungsreihe. Hier ist δ/ε bei abnehmender Temperatur durchweg nur 2 Proz. geringer als bei steigender. Die Ursache dieses Unterschiedes ist die Differenz zwischen der Temperatur des im Wasserbade befindlichen Thermometers und der der Tantaloberfläche. Die Temperaturänderung wurde bei diesen Versuchen mit möglichst konstanter Geschwindigkeit vorgenommen. Der Anstieg von 0 bis 100° dauerte etwa 60 Minuten.

Die Versuche der Fig. 3 zeigen, daß die Dicke δ/ε der dielektrischen Schicht mit zunehmender Temperatur abnimmt, und zwar bei einer Temperaturzunahme von 0 bis 100° C beinahe auf die Hälfte.

Mit den anderen Kationen angestellte Versuche zeigten, daß bei den meisten von ihnen die maximal mögliche negative Polarisierung zur Verhinderung der Oxydation bei höheren Temperaturen nicht ausreicht. Die Fig. 4 ist dafür besonders lehrreich. Sie stellt die Temperaturabhängigkeit der Kapazität der dielektrischen Schicht in KNO_3 dar. Die Kurve verläuft vom Punkte *a* ausgehend bei zunehmender

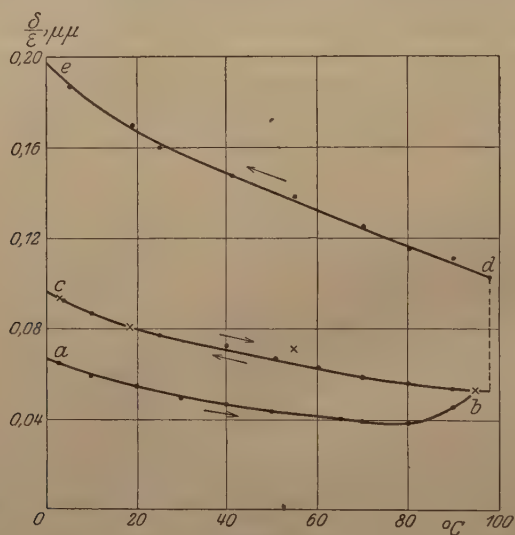


Fig. 4.

Temperatur ganz regelmäßig bis 80° C. Dort beginnt sie nach oben zu biegen, ein Zeichen, daß bei 80° die Dickenzunahme durch Oxydation beginnt. Sie führt bei weiterem Erhitzen zum Punkte *b*. Nun wurde abgekühlt und dabei die Kurve *bc* (*x*) aufgenommen. Die darauffolgende Wiedererwärmung lieferte genau die gleiche Kurve *cb*, ein Zeichen, daß sich inzwischen die Schichtdicke nicht geändert hatte. Die jetzt vorhandene dickere Schicht vertrug auch Temperaturen über 80°, ohne sich weiter zu verstärken. Nachdem die Temperatur bis 95° C gestiegen war, wurde die Schichtdicke absichtlich weiter dadurch gesteigert, daß die polarisierende Spannung abgeschaltet und die kurzgeschlossene Zelle längere Zeit auf 98° C erhalten wurde. Dabei stieg die Schichtdicke auf *d* und die folgende Abkühlung ergab Kurve *de*.

Auch bei den übrigen untersuchten Kationen ist die prozentuale Abnahme der Schichtdicke bei steigender Temperatur anfänglich der des Kaliums gleich und es gibt, ebenso wie beim Kalium bei 80°, bei jedem Kation das Umbiegen der Kurve die Temperatur an, bei der die weitere Oxydation trotz der schützenden negativen Polarisation einsetzt. So ergibt sich:

Kation	H	Li	Na	K	NH ₄	Rb	Cs
Temperatur	26	80	35	80	> 100	90	90° C

II. Positive Polarisation. Bei der Besprechung des Einflusses der negativen Polarisation auf die Kapazität der dielektrischen Schicht wurde bereits gezeigt, daß die Oxydschicht auf dem nicht durch negative Polarisation geschützten Tantal, also bei kurzgeschlossener Zelle dauernd dicker wird. Geht man zu positiver Polarisation über, so erhält man noch dickere, mit der Höhe der Polarisation steigende Oxydschichten, die bei konstanter Polarisationsspannung asymptotisch einem konstanten Wert zustreben, der nach eintägiger Einschaltung nahezu erreicht ist. Die folgende Tabelle 5 zeigt dieses asymptotische Wachsen der Oxydschicht bei einer Spannung von + 1,00 Volt in HNO₃- und RbNO₃-Lösung und läßt zugleich erkennen, daß hier kein wesentlicher Unterschied zwischen diesen beiden Elektrolyten mehr besteht.

Tabelle 5.

Zeit	HNO ₃	RbNO ₃
Min.	$\mu\mu$	$\mu\mu$
1	0,1050	0,1090
5	0,1165	0,1208
10	0,1215	0,1250
20	0,1243	0,1292
30	0,1253	0,1320
70	0,1303	0,1345
1200	0,1432	—

Fig. 5 zeigt zusammenfassend die Abhängigkeit der relativen Dicke δ/ε von der Spannung für RbNO₃ und HNO₃. Die positive Polarisation führt in das Gebiet der elektrolytischen Ventilwirkung hinüber.

Prinzipiell läßt sich bei positiver Polarisation ebensogut der Einfluß negativer Anionen untersuchen, wie der der positiven Kationen bei negativer Polarisation. Praktisch stehen dem zwei Schwierigkeiten entgegen, nämlich erstens das zeitliche Anwachsen der Schichtdicke bei konstanter Polarisation und zweitens die viel größere Dicke der dielektrischen Schicht. Die erste Schwierigkeit läßt sich dadurch über-

winden, daß das Tantal vor Beginn der Versuche so lange eingeschaltet wird, bis die Schicht nicht mehr wächst und mit der so vorbereiteten Oberfläche die verschiedenen Anionen miteinander verglichen werden.

Die zweite Schwierigkeit ist wesentlich unangenehmer. Schon bei $+1,0$ Volt ist δ/ε siebenmal so groß als bei $-1,0$ Volt und Wasserstoff, die Empfindlichkeit der Messung des Anioneneinflusses, also nur ein Siebentel. Sehr sorgfältige Kapazitätsmessungen werden hier erforderlichlich.

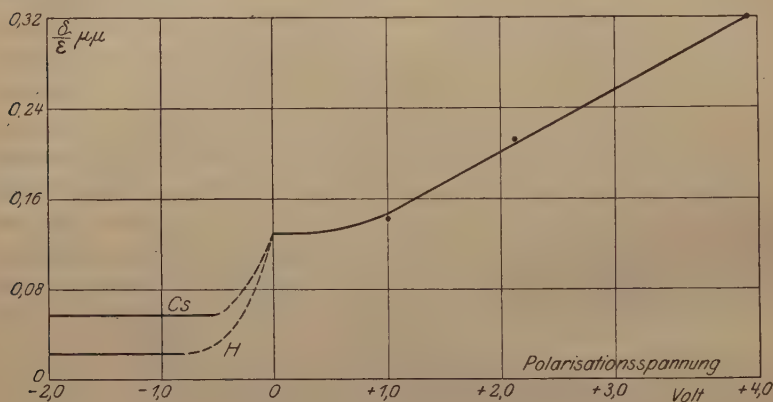


Fig. 5.

Wenn auch die Ermittlung des Einflusses der Anionen über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht, die nur ein erster Vorstoß in dieses neue Gebiet sein soll, möge doch folgendes Beispiel gegeben werden: Die Tantalelektrode wurde in HNO_3 -Lösung einen Tag lang mit $+1,00$ Volt polarisiert, bis δ/ε konstant geworden war. Dann wurde abwechselnd bei $+1,00$ Volt (NO_3^- -Ion) und $-1,00$ Volt (H^+ -Ion) gemessen. Es ergab sich

$+1,00$ Volt	$-1,00$ Volt
0,1432 $\mu\mu$	0,1287 $\mu\mu$
0,1417 "	0,1283 "
0,1413 "	— "
Mittel . . . 0,1421 "	0,1285 "
Differenz	0,0136 $\mu\mu$.

δ/ε ist also für das NO_3^- -Ion um $0,0136 \mu\mu$ größer als für das H^+ -Ion.

Die Folgerungen, die sich aus den mitgeteilten Versuchen ziehen lassen, sind in einer besonderen Veröffentlichung besprochen.

Zusammenfassung.

1. Taucht man einen frisch polierten Tantalstab in einen Elektrolyten, so bildet die stets auf Tantal vorhandene äußerst dünne Oxydschicht das Dielektrikum eines Kondensators, dessen Kapazität sich in der Wechselstrombrücke messen läßt.

2. Wird das Tantal negativ polarisiert, und ist die zur Messung verwandte Wechselspannung klein gegen die polarisierende Spannung, so ist die Kapazität von der polarisierenden Spannung unabhängig und auch zeitlich konstant, sofern die polarisierende Spannung größer als 0,5 Volt ist.

3. Bei der polarisierenden Spannung Null nimmt die Kapazität mit der Dauer der Einschaltung beträchtlich zu.

4. Die Untersuchung des Einflusses der Alkali- und Wasserstoffkationen auf die Kapazität ergibt die größte Kapazität für Wasserstoffkationen, die kleinste für die Kationen des Rubidiums und Cäsiums.

5. Bei Mischung von Elektrolyten mit Kalium- und Wasserstoffkationen bewirken bereits Spuren von Wasserstoffkationen eine starke Zunahme der Kapazität.

6. Die Kapazität nimmt mit der Temperatur stark zu. Die Änderung ist reversibel, solange die Schicht nicht durch Weiteroxydation bei erhöhter Temperatur dicker wird.

7. Bei gegebener negativer Polarisation gibt es für jeden Elektrolyten eine Temperatur, bei der die Polarisation das Dickwerden der Oxydschicht nicht mehr hindern kann.

8. Bei positiver Polarisation ergeben sich dickere mit der Höhe der Polarisation steigende Oxydschichten, die den Übergang zu den bei der elektrolytischen Ventilwirkung beobachteten Schichten bilden.

Über den zeitlichen Anstieg der lichtelektrischen Leitfähigkeit.

Von **B. Gudden** und **R. Pohl** in Göttingen.

Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1921.)

§ 1. Wir haben mehrfach darauf hingewiesen, daß die Erscheinung, die wir unter dem Namen der lichtelektrischen Leitfähigkeit von Isolatoren untersucht haben, zusammengesetzter Natur ist, daß sich in ihr mehrere Vorgänge in zeitlicher Folge überlagern¹⁾. Versuche zur Trennung dieser Vorgänge haben zu Ergebnissen geführt, deren erste wir im folgenden mitteilen:

§ 2. Die isolierenden Metallsulfide, vielleicht aber auch alle Isolatoren, die lichtelektrische Leitfähigkeit zeigen, besitzen im Dunkeln, d. h. ohne alle Bestrahlung, die in Fig. 1 dargestellte Abhängigkeit

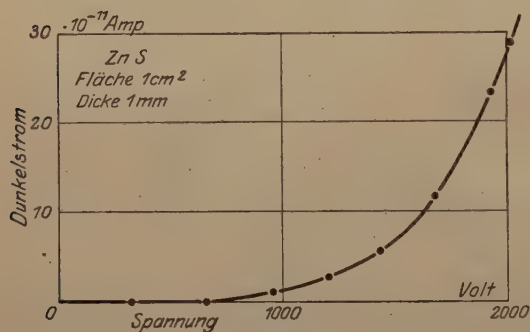


Fig. 1.

des Stromes von der Spannung. Die Messungen des Beispiels beziehen sich auf eine sehr klare, kaum noch gelbliche, und noch für $\lambda = 334 \mu$ durchlässige 1 mm dicke Platte regulärer Zinkblende zwischen zwei etwa 1 cm² großen Wasserelektroden²⁾.

Für Spannungen unter 800 Volt steigt demnach der spezifische Widerstand der Zinkblende über 10^{15} Ohm.cm, also ein Wert, der dem anderer guter Isolatoren, z. B. Glimmer mit 10^{14} oder Porzellan mit 10^{15} Ohm.cm, durchaus vergleichbar ist.

Oberhalb von 800 Volt, also bei Feldstärken oberhalb von 8000 Volt/cm, sinkt der spezifische Widerstand rasch und beträgt z. B. bei 20 000 Volt/cm nur noch 10^{14} Ohm.cm. Felder dieser Größe reichen also schon aus, um ohne Einwirkung des Lichtes die Wanderung von Elektrizitätsträgern zu ermöglichen. Es muß dahingestellt bleiben, ob die Zahl der Träger vermehrt, oder ihre Beweglichkeit vergrößert wird. Wir halten diese Leitfähigkeit, die wir übrigens

¹⁾ B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. 4, 206, 1921, § 5; 5, 176, 1921, § 3.

²⁾ l. c. S. 177, Fig. 1.

auch für Zinnober (HgS) und Greenockit (CdS) und andere nachgewiesen haben, für eine elektrolytische. Denn nach längerem Stromdurchgang tritt die Bildung leitender, vielleicht metallischer Fäden zwischen den Elektroden ein, wie sie Tubandt¹⁾ in seinen Arbeiten über die elektrolytische Leitfähigkeit der Kristalle so überzeugend nachgewiesen hat. Sichtbar sind diese Fäden nicht, aber ihr Auftreten verrät sich durch eine grundsätzliche Änderung in der Stromspannungskurve, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist: Wir haben jetzt ein Kurvenbild *C*, das sich aus dem früheren Dunkelstrom *D* und einem neuen dem Ohmschen Gesetze folgenden Strome *O*, eben dem, der durch die Fäden hindurchfließt, zusammensetzt. Auch treten kurz vor dem Schluß der Fäden die charakteristischen Schwankungen der Dunkelleitfähigkeit auf, die schon viele Beobachter als störend empfunden haben, und die nun Tubandt mit Sicherheit auf die Bildung leitender, anfänglich häufig zerreißen-der Fäden zurückgeführt hat.

In der Bildung dieser leitenden Fäden sehen wir also einen Beweis, daß der Dunkelstrom der lichtelektrisch erregbaren Isolatoren ein elektrolytischer ist. Der positive Temperaturkoeffizient der Dunkelleitfähigkeit, den wir bei später mitzuteilenden Messungen beobachtet haben, steht mit dieser Auffassung im Einklang.

§ 3. Als primäre Ursache der lichtelektrischen Leitfähigkeit haben wir stets einen inneren lichtelektrischen Effekt angenommen,

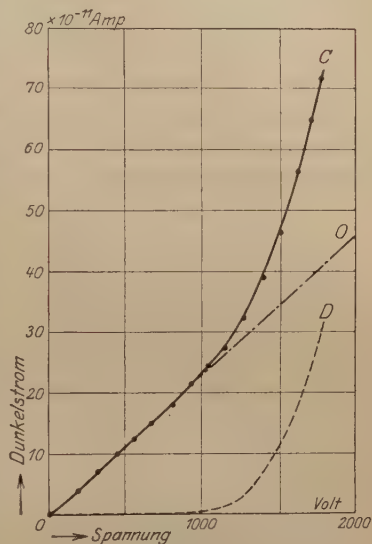


Fig. 2.

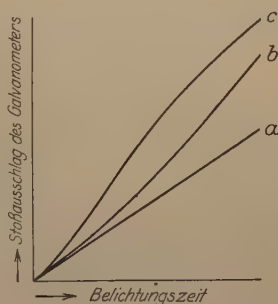


Fig. 3.

¹⁾ C. Tubandt u. S. Eggert, ZS. f. anorg. Chem. **110**, 196, 1920; C. Tubandt, ebenda **115**, 105, 1920; C. Tubandt, S. Eggert u. G. Schibbe, ebenda **117**, 1 u. 48, 1921.

d. h. einen Hub von Elektronen von einer Energiestufe auf eine andere, der äußerlich durch drei Merkmale gekennzeichnet ist:

1. Praktisch zeitloses Einsetzen;
2. Unabhängigkeit der Elektronenzahl von der Spannung oberhalb eines gewissen Grenzwertes (Sättigung);
3. Proportionalität der Elektronenzahl zur absorbierten Lichtenergie.

§ 4. Gesetz, der erste Punkt sei erfüllt, und die für den zweiten erforderliche Spannung angenähert erreicht. Dann muß der primäre Photoeffekt allein einem ballistischen Galvanometer Ausschläge erteilen, die, wie Kurve *a* in Fig. 3, linear mit der Belichtungszeit ansteigen.

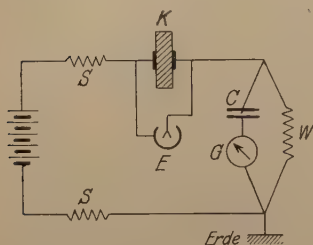


Fig. 4.

- K* = Kristall
E = Braunsch'sches Elektrometer
C = Luftkondensator mit Bernsteinisolation $10^{-3} \mu\text{F}$.
G = Stoßgalvanometer,
 $1 p = 7,2 \cdot 10^{-11} \text{ Coulomb}$
W = Streichhölzer, etwa $10^{12} \Omega$
S = Schutzwiderstände aus Silit,
 etwa $5 \cdot 10^6 \text{ Ohm}$

Tritt eine sekundäre Leitfähigkeit hinzu, so wird sich diese nach irgend einem nicht näher bekannten Gesetz mit der Zeit ausbilden, und der Verlauf der Kurve wird eine verwickelte Gestalt annehmen, etwa wie *c* in Fig. 3, ein Verlauf, wie man ihn in der Tat im allgemeinen bei Versuchen über die lichtelektrische Leitfähigkeit beobachtet.

Wie aber auch im einzelnen die zeitliche Ausbildung des sekundären Stromes erfolgt, sicher wird man er-

warten können, daß man seinen zeitlichen Anstieg mit um so größerer Annäherung durch eine Gerade wiedergeben kann, je mehr man die ganze Beobachtung auf die ersten, und hinreichend kurz gewählten, Zeitintervalle beschränkt, und je kleiner man außerdem die räumliche Konzentration des wirksamen Lichtes im Kristalle wählt.

Gelingt es, durch Beschränkung auf kurze Belichtungszeiten und kleine räumliche Strahlungsdichte den Anstieg des sekundären Stromes linear zu erhalten, so haben wir statt des unübersichtlichen Kurvenzuges *c* in Fig. 3 eine schwach nach oben gekrümmte Parabel $y = ax + bx^2$ zu erwarten, aus deren leicht zu berechnender Tangente im Nullpunkt man dann den primären Strom $J_p = a$ erhalten kann.

§ 5. Zur Prüfung dieser Überlegung haben wir die größten uns zugänglichen, besonders klaren Zinksulfidplatten benutzt, deren

beste bei 1 mm Dicke zwischen zwei Wasserelektroden dem bestrahlenden Lichte eine Oberfläche von 1 cm^2 darbot. Die Fig. 4 zeigt, wie diese Kristallplatten in den Stromkreis eingeschaltet waren. Der Vorteil dieser Schaltung besteht darin, daß der Galvanometernullpunkt vom Werte des Dunkelstromes unabhängig ist. Der Kondensator C nimmt die vom Lichte in Bewegung gesetzte Elektrizitätsmenge auf, die das ballistische Galvanometer G mißt. Die Entladung des Kondensators durch den Widerstand w erfolgt erst innerhalb

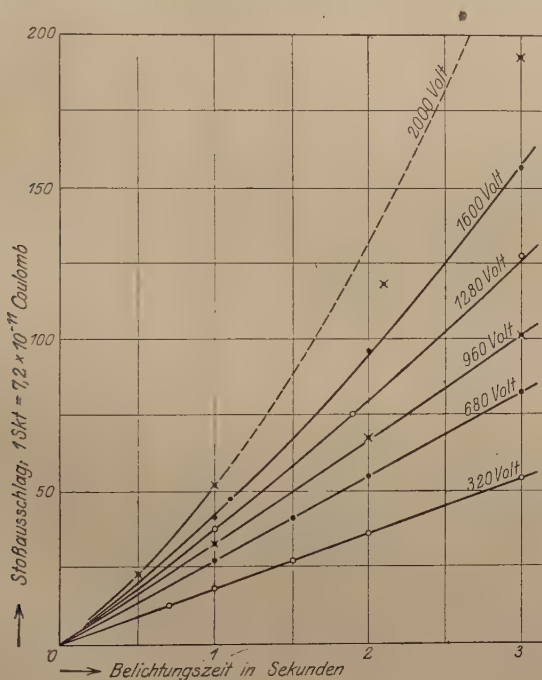


Fig. 5.

$$\lambda = 405 \mu\mu;$$

$$\text{Lichtenergiedichte} = 0,264 \cdot 10^{-7} \text{ cal/sec. cm}^2.$$

mehrerer Minuten, also einer Zeit, die gegenüber der Galvanometererschwingungsdauer von 20 sec hinreichend groß ist. Kontrollversuche ergaben überdies die richtige Bemessung von w und C , d. h. Unabhängigkeit des Galvanometerausschlages von einer weiteren Steigerung des Produktes wC .

Es sei jedoch ausdrücklich bemerkt, daß diese Meßanordnung nur bequem, aber in keiner Weise notwendig ist. Wir haben uns

mehrfach davon überzeugt, daß wir genau die gleichen Ergebnisse erhalten, wenn wir wie früher das Galvanometer und den Kristall ohne w und C einfach in Reihe in den Stromkreis schalten¹⁾.

§ 6. Die Messungen entsprachen den Erwartungen, die ballistischen Galvanometerauslässe ergaben nur schwach gekrümmte Parabeln nach Art der Fig. 3 b.

Die Fig. 5 gibt ein ausführliches Beispiel für die Wellenlänge $405 \mu\mu$, und zwar für Spannungen zwischen 320 und 2200 Volt. Die Punkte sind gemessen, die ausgezogenen Kurven sind gerechnete Parabeln der Form $J_p t + i_s t^2$. Die zugehörigen Ströme sind der

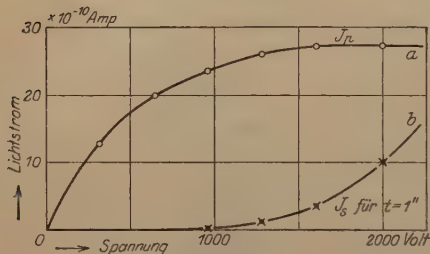


Fig. 6.

$\lambda = 405 \mu\mu$.

zeitlich konstante Primärstrom J_p und der anfänglich linear mit der Zeit anwachsende sekundäre $J_s = i_s t$.

Die Parabeln schließen sich den gemessenen Punkten gut an, ein Beweis für die Richtigkeit der Voraussetzung. Eine Abweichung von dem linearen Anstieg des Sekundärstromes mit der Zeit wird bei den hier be-

nutzten Energiedichten erst merklich, wenn man bei 1800 Volt über Belichtungsdauer von 1,5 sec herausgeht (oberste Kurve der Fig. 5).

J_p , der primäre Strom, zeigt als Funktion der Spannung aufgetragen den erwarteten Sättigungscharakter (vergleiche a Fig. 6). J_s , beispielsweise nach 1 sec beobachtet, zeigt als Kurve b (Fig. 6) eine Spannungsabhängigkeit, die genau der des elektrolytischen Dunkelstromes entspricht. Auch setzt J_s bei der gleichen Spannung ein wie der Dunkelstrom, und der Temperaturkoeffizient von J_s ist positiv. Darin sehen wir Beweise für die elektrolytische Natur des sekundären Stromes.

§ 7. Die Wellenlänge $405 \mu\mu$ dringt wenig geschwächt durch die ganze Dicke der 1 mm starken klaren Zinkblendeplatte hindurch. Es ist wichtig, die entsprechenden Messungen für eine Wellenlänge auszuführen, die bereits in einer dünnen Schicht absorbiert wird. Wir wählten als solche $313 \mu\mu$. Die Messungen lieferten genau die gleichen Ergebnisse. Fig. 7 enthält die ballistisch gemessenen Elektrizitätsmengen als Funktion der Belichtungszeit, und zwar gibt die

¹⁾ Z. B. die Messungen der Fig. 9.

oberste Kurve bei 2000 Volt schon den unübersichtlichen Verlauf des Bildes 3 c. Fig. 8 bringt den Sättigungsstrom und den sekundären Strom, das punktierte Stück der Kurve ist aus der völligen Übereinstimmung des gemessenen Stückes mit den bis zur Sättigung verfolgten anderen Sättigungskurven ergänzt¹⁾. Wiederum spricht die Spannungsabhängigkeit des sekundären Stromes J_s für seinen elektrolytischen Charakter.

Messungen bei den Wellenlängen 365, 436 und 492 $\mu\mu$ ergaben genau den gleichen Verlauf der Erscheinungen. Wir begnügen uns damit, nur die Werte der Sättigungsströme anzugeben, die wir in der folgenden Tabelle zusammen mit den zugehörigen Energien des Lichtes noch einmal für alle untersuchten Wellenlängen zusammenstellen. Leider sind die Messungen nicht an ganz einheitlichem Kristallmaterial gewonnen und geben daher die spektrale Verteilung des primären Stromes nur in Annäherung.

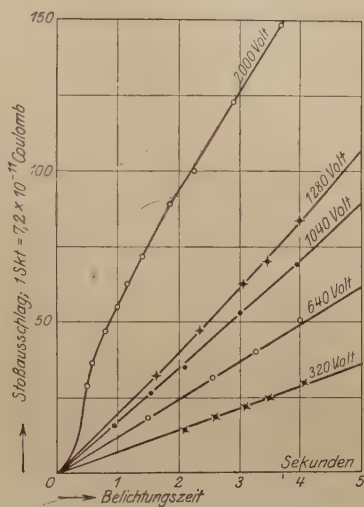


Fig. 7.

$$\lambda = 313 \mu\mu;$$

$$\text{Lichtenergiedichte} = 12,5 \cdot 10^{-7} \text{ cal/sec.cm}^2.$$

Wellenlänge $\mu\mu$	Energiedichte $10^{-7} \text{ cal/sec.cm}^2$	Belichtungszeiten bis zu sec	Sättigungsstrom 10^{-10} Amp.	Bewegte Elektrizitätsmenge pro Einheit auffallender Lichtenergie Coul./cal
492	3,6	5,0	5,6	0,0015
436	10,5	0,1	1080,0 ²⁾	0,10 ₃
405	0,38	3,0	43,0 ²⁾	0,11 ₃
365	0,26 ₄	3,0	27,5	0,10 ₄
313	2,0	0,3	57,0 ²⁾	0,29
	12,5	4,0	1,9 ²⁾	0,0015

¹⁾ Die Rücksicht auf die Seltenheit des klaren ZnS-Materials verbietet häufige Anwendung hoher Spannungen.

²⁾ Extrapoliert.

§ 8. Nach Feststellung des praktisch zeitlosen Einsetzens und der Sättigung des primären lichtelektrischen Stromes handelte es sich weiter darum, auch das dritte der in § 3 genannten Merkmale, die Proportionalität des primären Stromes J_p zur Lichtenergie experimentell zu prüfen.

Zu diesem Zwecke haben wir bei der Wellenlänge 436μ die ballistischen Ausschläge in ihrer Abhängigkeit von der Zeit für sechs verschiedene Lichtenergien gemessen, und zwar bei einer Spannung, die zur Sättigung der primären Spannung ausreichte. (Vergleiche Fig. 9.) Aus der Parabeldarstellung dieser Kurven sind wieder die Ströme J_p und $J_s = i_s t$ ermittelt worden. Sie sind in Fig. 10 in

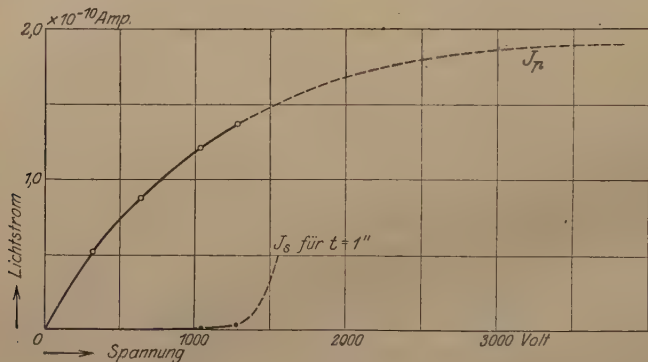


Fig. 8.

ihrer Abhängigkeit von der Lichtenergie aufgetragen. In der Tat erweist sich J_p den Erwartungen entsprechend der Lichtenergie streng proportional, während J_s , der sekundäre elektrolytische Strom, mit steigender Energiedichte nach einem noch nicht näher bekannten Gesetz mehr als proportional ansteigt.

Hohe Konzentration des Lichtes vermehrt also in gleicher Weise wie hohe Spannungen und lange Belichtungszeiten den Anteil des elektrolytischen sekundären Stromes J_s gegenüber dem primären lichtelektrischen J_p . Hierin liegt die Erklärung der früheren Beobachtungen über die Abhängigkeit des gesamten lichtelektrischen Stromes von der Spannung, die wir bei etwa zehnmal größerer Energiedichte (kleinere Fläche!) erhalten¹⁾ und, wie bereits mitgeteilt²⁾, verkehrt gedeutet haben.

¹⁾ B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. **2**, 361, Fig. 3, 1920.

²⁾ Ebenda **5**, 176, § 3, Anm. 1, 1921.

§ 9. Durch die Trennung der beiden Anteile J_p und J_s glauben wir das Bild der lichtelektrischen Leitfähigkeit erheblich vereinfacht zu haben, und sind der Ansicht, daß entsprechende Untersuchungen auch an anderen lichtelektrisch erregbaren Substanzen, z. B. den klassischen Vertretern Selen und Antimonit, endlich zu übersichtlichen Verhältnissen führen können.

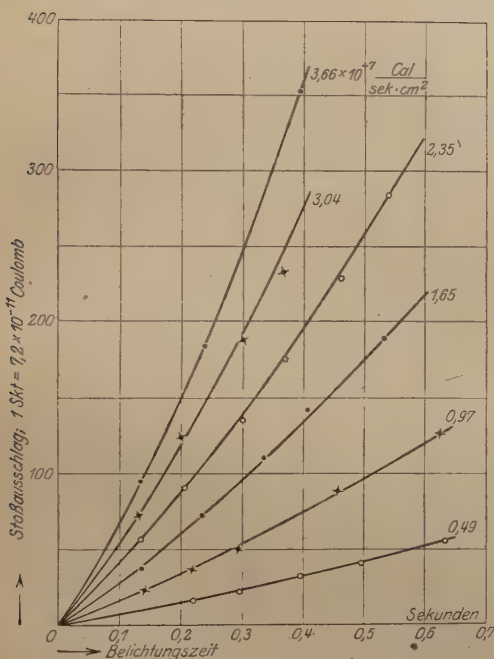


Fig. 9.

$\lambda = 436 \mu\mu$; 1600 Volt.

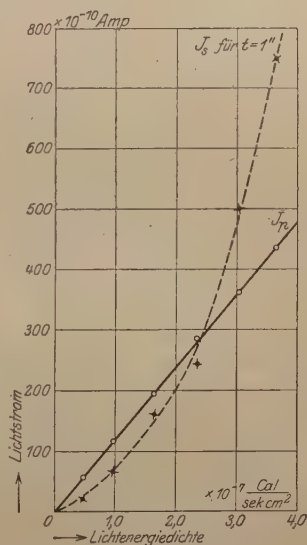


Fig. 10.

Wir weisen übrigens darauf hin, daß zu den beiden Anteilen J_p und J_s , wie wir an Phosphoren¹⁾ bereits früher gezeigt haben, noch ein dritter Anteil hinzukommen kann, der bei der Umkehr der Vorgänge, die J_p und J_s verursachen, beobachtet wird. Wir kommen auf diesen dritten Anteil in einer späteren Arbeit zurück, in der wir auch näher auf den Vorgang der Elektrizitätsbewegung eingehen, die wir hier zunächst in voller Absicht nur formal als „primären Strom J_p “ behandelt haben, ohne auf die Frage einzugehen, was z. B. dem Sättigungsvorgange zugrunde liegt usw. Diese Dinge sind

¹⁾ B. Gudden und R. Pohl, ZS. f. Phys. 3, 98, § 4, 1920.

eng verknüpft mit der Frage, welche physikalische Bedeutung dem auch hier bei den Sättigungsströmen beobachteten Maximum in der spektralen Verteilung der lichtelektrischen Leitfähigkeit zukommt.

Zusammenfassung. 1. Die geringe Leitfähigkeit, die isolierende Kristalle mit lichtelektrischer Leitfähigkeit auch ohne Bestrahlung im Dunkeln zeigen, ist elektrolytischer Natur und steigt mit wachsender Spannung (§ 2).

2. Durch weitgehende Verminderung der Energiedichte des bestrahlenden Lichtes und Abkürzung der Belichtungszeiten gelingt es, den lichtelektrischen Strom in zwei Anteile zu zerlegen: einen primären Strom J_p , der zeitlos einsetzt (Fig. 9), der gesättigt werden kann (Fig. 7 a) und der Energie proportional ist (Fig. 10), und einen elektrolytischen sekundären Strom J_s , der in der ersten Zeit proportional zur Belichtungszeit ansteigt (Fig. 6).

3. Der Anteil des sekundären Stromes steigt mit wachsenden Werten der Spannung und der Energiedichte des Lichtes, und ist die Ursache der vielfach unübersichtlichen Erscheinungen bei den Beobachtungen über lichtelektrische Leitfähigkeit.

Die benutzten Apparate verdanken wir den Kuratorien der Jagorstiftung und des Kaiser Wilhelm-Instituts in Berlin. Besonders haben wir noch den Herren Prof. Stremme und Prof. von Wartenberg in Danzig und Herrn Dr. Ehringhaus in Göttingen für ihre Hilfe bei der Beschaffung und beim Schleifen des Zinksulfides zu danken

Göttingen, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1921.

Der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstanten und der elektrischen Doppelbrechung bei Flüssigkeiten ¹⁾.

Von Peter Lertes in Frankfurt a. M.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1921.)

Kürzlich hat C. Bergholm neuere Messungen über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und der elektrischen Doppelbrechung einer Reihe von Flüssigkeiten mitgeteilt. Bei der Diskussion seiner Meßresultate kommt er zu dem Ergebnis, das ich hier wörtlich wiedergebe: „Die Theorie der Dipole scheint den Beobachtungen machtlos gegenüber zu stehen. Diese Theorie kann nicht die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten erklären“ ²⁾. Diese kühne Behauptung, die, was die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten betrifft, sich nur auf eine Arbeit von S. Boguslawski ³⁾ aus dem Jahre 1914 stützt, veranlaßte mich, die Messungen von C. Bergholm rechnerisch nachzuprüfen und festzustellen, ob sie tatsächlich mit der von Debye begründeten Dipoltheorie in Widerspruch stehen, zumal doch bis jetzt auf den verschiedensten Wegen der Dipolcharakter von vielen Flüssigkeiten und Gasen gefunden wurde. Ich erinnere hier nur beispielsweise an die experimentellen Arbeiten von M. Jona und R. Gans und H. Isnardi ⁴⁾, welche die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten untersuchten und mit der Theorie in Einklang fanden; ferner an die Arbeit von J. Herweg ⁵⁾, der die von der Theorie verlangte Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von der elektrischen Feldstärke einwandfrei feststellte und den Irrtum Ratnowskis ⁶⁾ aufklärte, und endlich an eine neuere Untersuchung von P. Lertes ⁷⁾, der den von M. Born ⁸⁾ vorhergesagten Dipolrotationseffekt dielektrischer Flüssigkeiten in hoch-

¹⁾ Bemerkung zu der Arbeit von C. Bergholm, Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Doppelbrechung bei Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. **65**, 129, 1921.

²⁾ C. Bergholm, l. c., S. 140.

³⁾ S. Boguslawski, Phys. ZS. **15**, 283, 1914.

⁴⁾ M. Jona, ebenda **20**, 15, 1919; R. Gans und H. Isnardi, ebenda **22**, 130, 1921.

⁵⁾ J. Herweg, ZS. f. Phys. **3**, 36, 1920.

⁶⁾ S. Ratnowski, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 497, 1913.

⁷⁾ P. Lertes, ZS. f. Phys. **6**, 56, 1921.

⁸⁾ M. Born, ebenda **1**, 1, 22, 1920.

frequenten elektrostatischen Drehfeldern gefunden und quantitativ gemessen hat.

Die Auswertung der Bergholmschen Messungen ergab nun sowohl bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten als auch der elektrischen Doppelbrechung eine volle Bestätigung der Debyeschen Dipoltheorie und der aus ihr sich ergebenden Folgerungen, was hier in Kürze gezeigt werden soll.

1. Die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten. Die Debyesche Theorie verlangt, daß bei Dipolflüssigkeiten die Dielektrizitätskonstante ε mit abnehmender Temperatur T zunimmt, daß also

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{T}{D} \quad (1)$$

eine lineare Funktion der Temperatur ist, während bei Flüssigkeiten, die keine Dipole haben, die Beziehung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{D} = \text{Const} \quad (2)$$

gilt, wo D die Dichte bedeutet. R. Gans und H. Isnardi¹⁾ zeigten nun, daß bei Dipolflüssigkeiten

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{T}{D} \quad (3)$$

keine lineare Funktion der Temperatur ist, sondern daß Abweichungen vorliegen, die sich errechnen lassen, wenn man die Molekularfelder, die Wechselwirkung der Teilchen untereinander berücksichtigt.

Es ergibt sich dann für die Dielektrizitätskonstante der Ausdruck

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{D} = C + \frac{A}{T} \Phi \frac{T}{B} \frac{\sqrt{1 - \gamma \cdot D}}{\sqrt{D}} \quad (4)$$

Hierin sind C , A , B und γ Konstanten.

Ferner ist, wenn wir

$$\frac{T}{B} \cdot \frac{\sqrt{1 - \gamma D}}{\sqrt{D}} = \tau = \frac{k T}{\mu \cdot E_0} \quad (5)$$

setzen, wo μ das permanente Moment der Molekel und E_0 das wahrscheinlichste elektrische Molekularfeld bedeutet, $\Phi(\tau)$ eine Funktion, die R. Gans²⁾ in der Theorie des Paramagnetismus als $\tau \cdot \psi(\tau)$ mit

¹⁾ R. Gans und H. Isnardi, l. c., und R. Gans, Ann. d. Phys. **64**, 481, 1921.

²⁾ R. Gans, Ann. d. Phys. (4) **50**, 163, 1916.

Erfolg eingeführt und tabellarisch niedergelegt hat. Es ist also nach R. Gans $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{T}{D}$ im allgemeinen eine Funktion von $\frac{T}{\sqrt{D}}$, oder genauer von

$$\frac{T}{\sqrt{D}} \sqrt{1 - \gamma \cdot D},$$

die für große τ , also für hohe Temperaturen und geringe Dichten in eine Konstante übergeht.

Für die Konstanten A , B , C und γ ist zu setzen

$$A = \frac{16 \sqrt{\pi} \cdot \mu^2 \cdot N_0^2}{9 R M}, \quad (6)$$

$$\frac{1}{B} = \frac{3 R}{4 N_0^2 \mu^2} \sqrt{\frac{s^3 M N_0}{\pi}}, \quad (7)$$

$$C = \frac{4 \pi N_0 g}{3 M}, \quad (8)$$

$$\gamma = \frac{8 \pi N_0 g^2}{3 s^3 M} = \frac{8}{3 \pi} \left(\frac{B \cdot C}{A} \right)^2. \quad (9)$$

Hierin bedeuten:

μ das Dipolmoment,

N_0 die Loschmidtsche Zahl,

R die Gaskonstante,

M das Molekulargewicht,

g die Konstante der quasielastischen Bindung, d. h. das durch die erregende Kraft 1 in der Molekel induzierte Moment,

s den kleinsten Abstand der Mittelpunkte zweier Molekel.

Der numerische Wert der Konstanten C ergibt sich aus der Dispersionskurve für das sichtbare Licht und berechnet sich aus der Formel:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{D} = \frac{C}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}}, \quad (10)$$

wo n der Brechungsindex für die Wellenlänge λ und λ_0 die Wellenlänge der ultravioletten Eigenschwingung bedeutet.

Die Bergholmschen Messungen ergeben nun, wie Tabelle 1 zeigt, eine Abnahme der Dielektrizitätskonstanten mit der Temperatur, und zwar sind die Werte von $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{D}$, die sich hieraus berechnen, nicht konstant, sondern nehmen mit steigender Temperatur ab, wie es die Theorie der Dipole verlangt.

Tabelle 1.

1. Flüssigkeiten		2.	3.	4.	5.	6.	7.	
1.	Toluol	T	253	273	293	314,5	333,5	373
		ε	2,49	2,436	2,385	2,330	2,285	2,200
		D	0,903	0,884	0,866	0,845	0,828	0,791
		$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{1}{D}$	0,367 49	0,366 19	0,366 98	0,363 50	0,362 17	0,361 20
2.	Metaxylyl	T	253	273	293	373	—	—
		ε	2,47	2,420	2,379	2,219	—	—
		D	0,897	0,882	0,866	0,795	—	—
		$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{1}{D}$	0,366 62	0,364 24	0,363 64	0,363 43	—	—
3.	Schwefel- kohlenstoff	T	253	273	293	314,5	—	—
		ε	2,74	2,676	2,626	2,573	—	—
		D	1,322	1,292	1,263	1,230	—	—
		$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{1}{D}$	0,277 68	0,277 41	0,278 29	0,279 65	—	—
4.	Chlorbenzol	T	258	273	293	373	—	—
		ε	6,93	6,42	5,94	4,70	—	—
		D	1,149	1,128	1,106	1,019	—	—
		$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{1}{D}$	0,577 94	0,570 66	0,562 50	0,541 94	—	—
5.	Brombenzol	T	253	273	293	373	—	—
		ε	6,40	5,90	5,53	4,56	—	—
		D	1,548	1,522	1,495	1,386	—	—
		$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{1}{D}$	0,415 28	0,407 53	0,402 40	0,391 54	—	—
6.	Chloroform	T	253	273	285	293	305,5	328
		ε	5,71	5,27	5,018	4,863	4,641	4,293
		D	1,564	1,527	1,505	1,490	1,467	1,425
		$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{1}{D}$	0,389 76	0,384 64	0,386 29	0,377 77	0,373 72	0,367 22
7.	Äthyläther	T	254	273	293	304	—	—
		ε	5,44	4,85	4,41	4,20	—	—
		D	0,758	0,736	0,714	0,701	—	—
		$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{1}{D}$	0,787 30	0,763 64	0,745 07	0,736 27	—	—

Eine Ausnahme ist bei zwei Werten von Schwefelkohlenstoff vorhanden. Hier nimmt zwar die Dielektrizitätskonstante mit abnehmender Temperatur zu. Die Größe $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{1}{D}$ zeigt jedoch den entgegengesetzten Gang. Auf diese Abweichung werde ich weiter unten noch zu sprechen kommen.

Sehr interessant wäre es gewesen, wenn Bergholm auch die Messungen mitgeteilt hätte, die er bei reinem Benzol, wie er in der

Einleitung schreibt, gemacht hat. Benzol kann sowohl nach den Messungen von Herweg, als auch meinen Messungen keine Dipole besitzen und müßte deshalb einen anderen Gang zeigen.

Wir wollen hier wenigstens für jene Flüssigkeiten, bei denen Bergholm bei sechs verschiedenen Temperaturen Messungen gemacht hat, einen genaueren Vergleich zwischen Theorie und Experiment ziehen. Je mehr Messungen nämlich vorliegen, desto besser und genauer wird die Bestimmung der Konstanten. Es sind diés die Flüssigkeiten Chloroform und Toluol. Von ihnen hat zudem Chloroform eine negative und Toluol eine positive Kerrkonstante. Bei Toluol gebe ich nur das Resultat an, während ich bei Chloroform auch die Zwischenrechnungen mitteilen möchte.

Zur Bestimmung der Konstanten C bei Chloroform entnehme ich Landolt-Börnstein nach Messungen von L. Lorenz die Brechungsexponenten bei der Temperatur 293° abs. und der Dichte 1,490. Tabelle 2 enthält in Spalte 2 die Brechungsexponenten bei den in Spalte 1 verzeichneten Wellenlängen. Spalte 3 enthält die beobachteten Werte von $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{D}$, woraus sich $C = 0,17355$ und $\lambda_0 = 99,44 \mu\mu$ ergibt. Mit diesen Werten von C und λ_0 ist die Spalte 4 berechnet. Es ergibt sich also hier eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

Tabelle 2.

λ in $\mu\mu$	n	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{D}$	
		beobachtet	berechnet
486,14	1,452 46	0,181 21	0,181 21
589,32	1,446 21	0,179 04	0,178 68
656,29	1,443 66	0,178 15	0,177 67
670,82	1,433 18	0,177 49	0,177 49

Zur Bestimmung der Konstanten A und B entnehmen wir aus unserer Tabelle 1 die Werte von $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{D}$ und ziehen davon die Konstante C ab. Die Differenz bezeichnen wir mit $\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 1} \cdot \frac{1}{D}$. Spalte 2 in Tabelle 3 enthält die entsprechenden Werte. In Spalte 3 sind diese Werte mit T multipliziert. Spalte 4 enthält die Werte von $\frac{T}{\sqrt{D}}$.

Für die Konstanten erhalten wir dann $A = 215$, $B = 498,8$ und $\gamma = 0,1376$. Nach der Gansschen Theorie muß nun

$$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{T}{D} \cdot \frac{1}{A}$$

eine Funktion von

$$\frac{1}{B} \cdot \frac{T}{\sqrt{D}} \sqrt{1 - \gamma \cdot D} \quad (11)$$

sein. Die Spalten 5 und 7 enthalten die beobachteten und die Spalten 6 und 8 die berechneten Werte der beiden Ausdrücke. Hier ist also trotz des beschränkten Beobachtungsmaterials die Übereinstimmung als sehr gut zu bezeichnen. Die graphische Darstellung zeigt noch

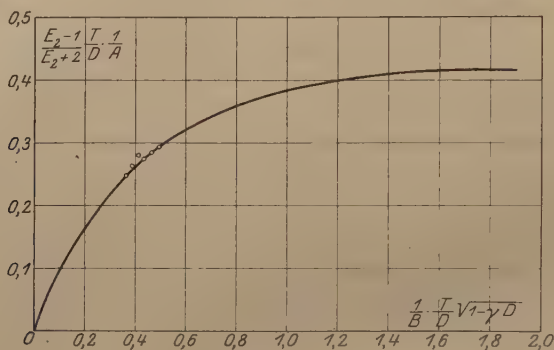


Fig. 1.

besser, daß die beobachteten Werte sich voll und ganz der theoretischen Kurve anschließen. In Fig. 1 bezeichnet die ausgezogene Linie die theoretische Kurve der Funktion $\tau \psi(\tau)$ in ihrer Abhängigkeit von τ . In dieses Diagramm sind als Ordinaten die Werte $\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{T}{D} \cdot \frac{1}{A}$ und als Abszissen die entsprechenden beobachteten Werte von $\frac{1}{B} \cdot \frac{T}{\sqrt{D}} \sqrt{1 - \gamma \cdot D}$ eingetragen.

Tabelle 3.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
T	$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{1}{D}$	$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{T}{D}$	$\frac{T}{\sqrt{D}}$	$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{T}{D} \cdot \frac{1}{A}$		$\frac{1}{B} \cdot \frac{T}{\sqrt{D}} \sqrt{1 - \gamma \cdot D}$	
				beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
253	0,216 21	54,7	202,2	0,254	0,252	0,359	0,365
273	0,211 09	57,63	221,1	0,268	0,264	0,394	0,401
285	0,212 74	60,63	231,9	0,282	0,274	0,413	0,440
293	0,204 22	59,84	239,8	0,278	0,278	0,427	0,425
305,5	0,200 17	61,15	252,3	0,284	0,286	0,451	0,451
328	0,193 67	63,53	274,9	0,295	0,298	0,492	0,490

Aus den Konstanten A , B , C und γ lassen sich einige molekulare Konstanten berechnen. Mit

$$N_0 = 6,07 \cdot 10^{23},$$

$$R = 8,315 \cdot 10^7,$$

$$M = 119,5$$

erhalten wir für das Dipolmoment des Chloroforms:

$$\mu = 13,58 \cdot 10^{-19},$$

für den Koeffizienten der quasielastischen Bindung:

$$g = 0,8106 \cdot 10^{-23},$$

für das wahrscheinlichste Molekularfeld bei 273° abs.:

$$E_0 = 7 \cdot 10^4 \text{ elektrostatische Einheiten.}$$

Eine ähnliche Rechnung ergab bei Toluol für

$$\mu = 4,91 \cdot 10^{-19},$$

$$g = 1,17 \cdot 10^{-23},$$

$$E_0 = 13,32 \cdot 10^4.$$

Bei meinen Messungen fand ich für das Dipolmoment von Toluol aus dem Rotationseffekt, also auf einem ganz anderen Wege, den Wert

$$6,3 \cdot 10^{-19}.$$

Wir sehen also, daß die Dipoltheorie den Messungen voll und ganz gerecht wird. Eine noch größere Anzahl von Beobachtungen, besonders bei tiefen Temperaturen, würde sicher noch die Genauigkeit der Prüfung erhöhen. Auch die anderen Flüssigkeiten ergeben Dipolmomente, die der Größenordnung nach eindeutig bestimmt sind. Leider sind aber dort nur zu wenig Beobachtungen mitgeteilt, um daraus Absolutwerte errechnen zu können.

2. Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Doppelbrechung. Um die elektrische Doppelbrechung bei Flüssigkeiten zu erklären, hat sich als besonders brauchbar die sogenannte Orientierungstheorie erwiesen, nach der sich die Moleküle in einem elektrischen Felde polarisieren und richten. Sie wurde einerseits von P. Langevin¹⁾ und andererseits von M. Born²⁾ in verschiedener Richtung ausgebaut. Nach Langevin ist das Molekül als Oszillator mit anisotroper Bindung zu betrachten, welches unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes eine Polarisation und Richtwirkung erfährt. Für die Kerrkonstante findet er den Ausdruck

$$B = \frac{\text{const} (\epsilon + 2)^2 (n^2 + 2)^2 \cdot D}{Tn}. \quad (12)$$

1) P. Langevin, Le Radium **7**, 249, 1910.

2) M. Born, Ann. d. Phys. **55**, 177, 1918.

M. Born legt seiner Theorie die Debyesche Dipoltheorie zugrunde, indem er annimmt, daß das Molekül schon ein festes permanentes Moment besitzt, welches sich dann unter der Wirkung eines elektrischen Feldes richtet. Demgemäß ist die Kerrkonstante

$$B_1 = \frac{\text{Const}(\varepsilon + 2)^2(n^2 + 2)^2}{n} \cdot \left(\frac{\mathfrak{B}}{kT} + \frac{M^2}{k^2 T^2} \right), \quad (13)$$

wo \mathfrak{B} eine Konstante ist; k die Boltzmannsche Konstante und M das Dipolmoment bedeutet. Oder wenn wir mit B die Kerrkonstante nach Langevin bezeichnen, können wir für die Kerrkonstante nach Born schreiben:

$$B_1 = B \cdot \left(1 + \frac{M^2}{kT \cdot \mathfrak{B}} \right). \quad (14)$$

Das Glied in der Klammer gibt also den Einfluß an, den die Dipole auf die Doppelbrechung ausüben. Je geringer die Temperatur wird, desto mehr müssen die Werte voneinander abweichen, die sich nach der Bornschen und nach der Langevinschen Theorie berechnen lassen. Aus diesen Abweichungen müßte es möglich sein zu entscheiden, ob die Langevinsche oder die Bornsche Theorie richtig ist. Die Untersuchungen von Lyon und Wolfram¹⁾ zeigten zwar, daß die Kerrkonstante mit abnehmender Temperatur zunimmt, doch gestatten es die Messungen der beiden Forscher nach meiner Meinung nicht, eine Entscheidung für oder wider die Bornsche Theorie zu bringen; denn einerseits sind die eingesetzten Dipolmomente nicht genau genug, sondern nur als der Größenordnung nach richtig zu betrachten, andererseits haben Lyon und Wolfram die Dielektrizitätskonstanten und Dichten der auf Doppelbrechung untersuchten Flüssigkeiten zum größten Teil nicht selbst bestimmt, sondern als richtig aus Landolt-Börnstein übernommen. Das ist aber in diesem Falle, wo es sich um solch subtile Abweichungen handelt, sicher nicht gestattet. Es ist deshalb unbedingt erforderlich, bei ein und derselben Substanz sowohl die Kerrkonstante, als auch die Brechungsexponenten, Dichten und Dielektrizitätskonstanten in Abhängigkeit von der Temperatur gleichzeitig neu zu bestimmen.

Was nun die Bergholmschen Messungen anbetrifft, so hat er die Bornschen Formeln wohl mißverstanden, indem er anscheinend das Q in der Bornschen²⁾ Formel (86) mit seinem R^3) identifiziert

1) N. Lyon und F. Wolfram, Ann. d. Phys. **63**, 739, 1920.

2) M. Born, l. c., S. 220.

3) C. Bergholm, l. c., S. 182.

hat. Das Q bedeutet bei Born die Doppelbrechung für die Feldstärke 1. Die sogenannte Kerrkonstante entsteht hieraus durch Division mit der Wellenlänge im Vakuum. R ist unter Berücksichtigung der Bergholmschen Bezeichnungen definiert durch

$$R = \frac{B_{t0} \cdot n \cdot T}{B_{200}(\varepsilon + 2)^2(n^2 + 2)^2 \cdot D}, \quad (15)$$

wo $\frac{B_{t0}}{B_{200}}$ das Verhältnis der Kerrkonstante bei zwei verschiedenen Temperaturen bedeutet. Bezeichnen wir die Kerrkonstante nach Bergholm mit B_{t0} , so ist also

$$Q = B_{t0} \cdot \lambda. \quad (16)$$

Born behauptet nun, daß $Q \cdot T$ nicht konstant sei, sondern mit fallender Temperatur zunehme. Die Bergholmschen Messungen bestätigen diese Behauptung. Leider sind nur bei Toluol und Schwefelkohlenstoff die Absolutwerte der Kerrkonstanten mitgeteilt, weshalb auch nur diese zum Vergleich herangezogen werden können. Tabelle 4 enthält in Spalte 3 die Kerrkonstanten bei den in Spalte 2 verzeichneten Temperaturen. Spalte 4 enthält $B_{t0} \cdot \lambda$ und Spalte 5 $B_{t0} \cdot \lambda \cdot T = Q \cdot T$. Die Werte in Spalte 5 nehmen also mit abnehmender Temperatur zu, wie es die Dipoltheorie verlangt. Einem quantitativen Vergleich mit den Messungen von Bergholm hält allerdings die Bornsche Theorie nicht stand. Es liegen tatsächlich Abweichungen vor, welche die Bornsche Theorie nicht erklären kann. Die erweiterte Ganssche Theorie, in der auch bei der elektrischen Doppelbrechung die Molekularfelder berücksichtigt werden, bringt auch hier eine vollkommene Übereinstimmung zwischen Dipoltheorie und Experiment. Gans hat die eingangs erwähnte Orientierungshypothese für drei Fälle durchgerechnet.

Tabelle 4.

1.	2.	3.	4.	5.
Flüssigkeiten	Temperatur	B_{t0} bei λ 553	$B_{t0} \cdot \lambda$	$B_{t0} \cdot \lambda \cdot T = Q \cdot T$
Schwefelkohlenstoff	273	277,9	153 679	419 544
	293	248,7	137 531	402 966
	314,5	225,1	124 480	391 490
Toluol	273	180,0	99 540	271 744
	293	162,1	89 641	262 648
	373	117,4	64 922	255 143

1. Wenn keine festen permanenten Momente in der Molekel vorhanden sind, so gilt für die auch von Bergholm gebrauchte Größe R

$$R = \frac{R_0}{1 - aD}, \quad (17)$$

wo R_0 und a Konstanten und D die Dichte bedeutet.

2. Sind fertige Momente vorhanden, welche durch die äußeren Felder nicht merklich beeinflusst werden, dann ist

$$R = R_0 \cdot P(\tau); \quad \tau = b \frac{T}{\sqrt{D}}. \quad (18)$$

R_0 und b sind Konstanten. $P(\tau)$ ist eine ähnliche Funktion wie $\tau \psi(\tau)$, die bei der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten eingeführt wurde; sie wird also auch für hohe Temperaturen und geringe Dichten konstant. Hier liegen die Abweichungen von der Bornschen Theorie. Für hohe Temperaturen müßte nach Born QT umgekehrt proportional der Temperatur werden, während es nach Gans konstant wird. Das kommt daher, daß Born nicht berücksichtigt hat, daß

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{D} \quad (19)$$

nicht konstant ist, sondern sich als umgekehrt proportional der absoluten Temperatur erweist.

3. Liegen fertige Momente vor, welche durch die äußeren Felder merklich beeinflusst werden, so haben wir die Beziehung

$$R = \frac{R_0 \cdot P(\tau)}{1 + \frac{\gamma \cdot \sqrt{D}}{\sqrt{1 - \gamma' \cdot D \cdot \psi(\tau)}}}; \quad \tau = \frac{b \cdot T}{\sqrt{D}} \sqrt{1 - \gamma' \cdot D}. \quad (20)$$

Hier sind γ , γ' , b , R_0 Konstanten.

Nimmt also R mit steigender Temperatur zu, so müssen auf jeden Fall feste Momente vorhanden sein, wobei es einer genaueren Untersuchung vorbehalten bleibt, zu entscheiden, ob diese Momente durch äußere Felder merklich beeinflusst werden oder nicht.

Wie Tabelle 5 zeigt, nimmt R bei den Bergholmschen Messungen bei allen Flüssigkeiten mit Ausnahme von Chloroform und Äthyläther mit steigender Temperatur zu. Äthyläther und Chloroform bilden jedoch nur eine scheinbare Ausnahme, denn bei diesen beiden Substanzen ist die Kerrkonstante negativ; demnach ist auch R negativ. Daraus folgt aber wieder, daß auch hier R mit steigender Temperatur zunimmt.

Tabelle 5.

1. Flüssigkeiten		2.	3.	4.	5.	6.	7.
1.	Toluol { $\begin{matrix} T \\ R \end{matrix}$	253 1,397	273 1,438	293 1,471	314,5 1,522	333,5 1,568	373 1,674
2.	Metaxylol { $\begin{matrix} T \\ R \end{matrix}$	253 1,40	273 1,431	293 1,467	373 1,638	— —	— —
3.	Schwefelkohlenstoff { $\begin{matrix} T \\ R \end{matrix}$	253 0,779	273 0,790	293 0,802	314,5 0,835	— —	— —
4.	Chlorbenzol { $\begin{matrix} T \\ R \end{matrix}$	253 0,317	273 0,328	293 0,341	373 0,382	— —	— —
5.	Brombenzol { $\begin{matrix} T \\ R \end{matrix}$	253 0,258	273 0,268	293 0,274	373 0,304	— —	— —
6.	Chloroform { $\begin{matrix} T \\ R \end{matrix}$	253 -0,37	273 -0,366	285 -0,361	293 -0,360	305,5 -0,353	328 -0,344
7.	Äthyläther { $\begin{matrix} T \\ R \end{matrix}$	254 -0,926	273 -0,917	293 -0,916	304 -0,902	— —	— —

Zu Schwefelkohlenstoff ist noch folgendes zu bemerken. Nach Lyon und Wolfram dürfte Schwefelkohlenstoff keine Dipole besitzen, da es keine merkliche Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten zeigt. Nach Bergholm nimmt auch bei Schwefelkohlenstoff R mit steigender Temperatur zu. Er müßte also Dipole haben. Lyon und Wolfram haben zwar bei Schwefelkohlenstoff die Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur nach einer guten Methode neu bestimmt; sie haben jedoch die Dichten, die sie in Landoldt-Börnstein für 291° abs. angegeben fanden, bis zu 195° abs. extrapoliert, was doch sehr gewagt sein dürfte, zumal es sich bei dem Ausdruck $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{D}$ nur um sehr geringfügige Abweichungen handelt. Die Diskrepanz, die hier bei Schwefelkohlenstoff vorliegt, läßt sich nur durch eine erneute Untersuchung klären.

Da sich die Bergholmschen Messungen nur über einen verhältnismäßig geringen Temperaturbereich erstrecken, und zudem innerhalb dieses Temperaturbereichs zu wenig Messungen angestellt wurden, wollen wir von einem quantitativen Vergleich der Meßresultate mit der Gansschen Theorie Abstand nehmen. Aus den Messungen kann ferner nicht entschieden werden, ob die äußeren Felder die Dipole merklich beeinflussen oder nicht. Hierzu sind vor allem Messungen bei tiefen Temperaturen erforderlich.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß die Ansicht von C. Bergholm, seine Messungen der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und der elektrischen Doppelbrechung ständen in Widerspruch mit der Dipoltheorie, vollkommen unbegründet und unhaltbar ist. Seine Messungen sind zum mindesten eine sehr gute qualitative Bestätigung der Dipoltheorie und der aus ihr von M. Born und R. Gans gezogenen Folgerungen.

2. Wird erneut darauf hingewiesen, daß es unbedingt erforderlich ist, bei Bestimmung der elektrischen Doppelbrechung zu gleicher Zeit bei denselben Substanzen und unter den gleichen Verhältnissen auch die Dielektrizitätskonstanten, Brechungsexponenten und Dichten neu zu bestimmen, da nur auf diese Art und Weise Messungen geschaffen werden können, die auch einen quantitativen Vergleich mit der Theorie zulassen. Diese Bedingungen sind sowohl bei den Messungen von Lyon und Wolfram, als auch denen von C. Bergholm nicht erfüllt. Solche schematische Untersuchungen sind im hiesigen Institut bereits in Angriff genommen.

Frankfurt a. M., Physik. Institut der Universität, Juni 1921.

Kationenvolume im Permutit.

Von Richard Lorenz in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 17. August 1921.)

Im fünften bis sechsten Heft des fünften Bandes dieser Zeitschrift hat Günther-Schulze¹⁾ in höchst interessanter Weise die Kationenvolume der Alkalimetalle im Permutit berechnet. Die Berechnung beruht auf der Voraussetzung, daß die Ionenvolume der Elemente von kleinem Atomvolum der Atomvolumkurve (Cr, Al, Cu, Fe, Mn, Co, Ni) sich nicht wesentlich von dem Atomvolum unterscheiden sollen. Indem nun das Atomvolum dieser Elemente von dem Molvolum der betreffenden Permutite abgezogen wird, erhält Günther-Schulze das bemerkenswerte Ergebnis, eines bis auf 1,1 Proz. genauen konstanten Mittelwertes für das Volum des Permutitions in den betreffenden Permutiten, im Betrage von 172,6 cm³. Günther-Schulze versucht zwar durch Abrundung dieses Wertes auf 177 noch eine kleine Korrektur dafür anzubringen, daß die Ionen auch dieser Elemente mit kleinem Atomvolum doch etwas kleiner sein werden als das Volum, aber diese Korrektur ist vom Standpunkte der Raumerfüllungslehre völlig unbedeutend. Sie würde nämlich einer Raumerfüllungszahl $\psi = 172,6:177 = 0,97$ entsprechen, während diejenige der dichtesten Packung von Kugeln 0,74 beträgt. Zieht man nun vom Molvolum eines anderen Permutites (z. B. der Alkalipermutite) diese Zahl ab, so erhält man die Räume, welche den Kationen (z. B. den Alkalikationen) in diesen Permutiten zur Verfügung stehen. Günther-Schulze berechnet diese Räume, teilt sie durch die Dalton-Avogadro'sche Zahl N_0 und berechnet den Radius der in diese (solcher Art erhaltenen) Elementarvolume eingeschriebenen Kugeln. Diese Radien stimmen in ganz überraschender Weise mit den von mir aus den Versuchen von Wogau in meiner Tabelle mitgeteilten²⁾, aus der Diffusion ermittelten Atomradien. Eine weitere Schlußfolgerung hat Günther-Schulze nicht gezogen. Es muß nun aber doch darauf aufmerksam gemacht werden, daß die aus der Diffusion (in Quecksilber) berechneten Radien Atomradien darstellen. Was Günther-Schulze demgemäß gefunden hat, ist also die höchst bemerkenswerte Tatsache, daß den Alkalimetallionen im Permutit gerade (bis auf

¹⁾ Günther-Schulze, ZS. f. Phys. 5, 324, 1921.

²⁾ Rich. Lorenz, ebenda 2, 175, 1920.

eine kleine, noch anzubringende Korrektur) derjenige Raum zur Verfügung steht, welchen die Alkalimetallatome (wirklich) einnehmen (Eigenvolum der Atome). Damit ist aber nicht gesagt, daß die Ionen diesen Raum auch wirklich erfüllen. Im Gegenteil, es ist wahrscheinlich, daß sie dies nicht tun werden, da ja von ihnen die Elektronen fortgenommen sind, weil es sich um positive Ionen handelt. Nun nehmen, wie wir insbesondere aus der Haberschen Vorstellung der Metallgitter wissen und ferner aus einem in ähnlicher Richtung gehenden Befunde von Kossel¹⁾, die Elektronen unter Umständen einen sehr großen Raum auch in den Körperverbänden ein, somit ist also gerade aus den Berechnungen von Günther-Schulze zu vermuten, daß im Gegenteil die Alkalimetallionen im Permutit eine geringe Raumerfüllungszahl aufweisen und sehr reichlich Platz haben werden, sich zu bewegen. Die grosse Beweglichkeit dieser Ionen ist ja für den Permutit charakteristisch. Als „Kationenradien“ dürften also die von Günther-Schulze berechneten Werte vermutlich zu groß sein. In der Tat ergeben ja auch die Bestimmungen von Fajans und Herzfeld sowie die neuesten von Landé viel kleinere Werte, nämlich solche, die sehr nahe mit den aus der Ionenbeweglichkeit berechneten von Lorenz und Born liegen.

Frankfurt a. M., Institut für physik. Chemie der Universität.

¹⁾ Phys. ZS. 1, 395, 1920, siehe daselbst S. 412.

Über die Radien der Alkalimetalle und der Alkalimetallionen.

Von **Richard Lorenz** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 19. August 1921.)

Die von mir vor einiger Zeit über die Radien der Alkalimetalle und der Alkalimetallionen veröffentlichte Tabelle¹⁾ ist, wie es scheint, von Nutzen gewesen. In der Zwischenzeit hat die Erforschung dieser Radien weitere Fortschritte gemacht. Es ist daher vielleicht willkommen, wenn die Tabelle noch einmal zusammengestellt und ergänzt wird. Dabei habe ich die sämtlichen Bestimmungen noch schärfer, als dies schon das erstemal versucht wurde, vom Standpunkte der „Raumerfüllungslehre“ betrachtet, die sich nun einmal bei den Untersuchungen über Ionenbeweglichkeit als ein sicherer Führer erwiesen hat, und die sich — wie das folgende zeigt — auch hier beharren wird.

Um die Raumerfüllungslehre noch einmal ganz kurz zu veranschaulichen, sei folgendes angeführt. Denken wir uns das Molvolum eines aus einheitlichen Atomen bestehenden Stoffes (z. B. eines Metalles) in Gestalt eines Würfels und dividieren es durch die Dalton-Avogadrosche Zahl der Molekeln im Mol (N_0), so haben wir diesen Raum in die „Elementarwürfel“ geteilt. Der Inhalt der diesem Würfel eingeschriebenen Kugel verhält sich zum Inhalt des Würfels, wie 0,52:1. Das gleiche gilt von der Summe der Inhalte der Kugeln zu dem Molvolum. Diese Verhältniszahl (hier also 0,52) habe ich die Raumerfüllung (ψ_0) genannt. Man kann aber noch andere Raumerfüllungszahlen berechnen. Die dichteste (tetraedrische) Packung ergibt $\psi_0 = 0,74$, und aus der Gleichung von van der Waals kann man für den absoluten Nullpunkt $\psi_0 = 0,25$ ableiten. Die kubische Packung, die vorhin beschrieben ist, liegt mit dem Werte $\psi_0 = 0,52$ zwischen diesen Grenzen. Denkt man sich hingegen die Elementarwürfelchen ohne eingeschriebene Kugeln „ganz mit Materie erfüllt“, so bedeutet dies $\psi_0 = 1$. Mit der Elektronik scheinen diese Vorstellungen zunächst nicht ganz vereinbar zu sein; sie entstammen der kinetischen Gastheorie, in der die Molekeln „starre“ Kugeln sind — und doch erweisen sie sich bei den Radien der Alkalimetalle und deren Ionen als sehr nützlich.

Wie ersichtlich, ist die neue Tabelle in drei Gruppen eingeteilt.

¹⁾ Rich. Lorenz, ZS. f. Phys. 2, 175, 1920.

$R \cdot 10^8 \text{ cm.}$

	Li	Na	K	Rb	Cs	Bemerkungen
Gruppe I. Atomradien.						
I 1	R_A	1,72	2,10	2,62	2,81	3,02
I 2	—	1,55	1,90	2,73	2,54	$\psi_0 = 1,00$ Elementarwürfel.
I 3	—	1,38	1,69	2,10	2,26	$\psi_0 = 0,74$ obere Grenze, tetraedrische Packung Lorenz.
I 4	$R_{\psi^{(0,25)}}$	1,08	1,32	1,65	1,77	$\psi_0 = 0,52$ kubische Packung . . .
I 5	R_D	1,57	1,62	2,01	2,26	$\psi_0 = 0,52$ untere " van der Waals . . .
					2,30	$\psi_0 = 0,53$ Diffusion, Meyer u. Wogau . . .
Gruppe II. Ionenradien. Raumbeanspruchung.						
II 1	—	—	$\psi_0 > 0,5$	—	—	KCl-Gitter und Habersches Metallgitter . Kossel.
II 2	R_G	—	1,15	1,47	1,61	Gitter der Haloidsalze Landé.
II 3	R_W	1,49	1,59	2,00	2,24	Ionenlösungswärme Born.
II 4	—	1,63	1,89	2,16	2,37	Permutit { Günther- Schulze.
II 5	R_R	0,87	0,97	1,20	1,31	Ionenrefraktion Heydweiller.
Gruppe III. Wahre Ionenradien. Raumerfüllung.						
III 1	R_B	0,45	0,51	0,69	0,77	0,83
III 2	—	—	0,517	0,794	0,914	Ionenbeweglichkeit (etwas zu klein) Lorenz u. Born. Gitter der Haloide (nach Landé um 20 bis 30 Proz. zu klein) . Fajans u. Herzfeld.
III 3	—	—	0,605	—	—	Quantentheorie Landé.

Gruppe I ist mit „Atomradien“ bezeichnet. Dies sind Radien, die aus dem Atomvolum der freien Elemente nach den Vorstellungen der Raumerfüllung berechnet sind. Sie umfassen die Radien I 1, I 2, I 3, I 4 (in neuer Bezeichnung). Die Raumerfüllungszahlen, mittels deren sie berechnet sind, sind unter den „Bemerkungen“ in der Tabelle angeführt. Die Rubrik „frühere Bezeichnung“ bezieht sich auf die vorhin erwähnte ältere Tabelle. Unter I 5 sind die Radien angegeben, welche sich aus der Diffusion der Alkalimetalle in Quecksilber ergeben, entsprechend den Versuchen von G. Meyer und Wogau¹⁾ nach der Formel von Stokes-Einstein berechnet²⁾. Da hier neutrale Atome (nicht Ionen) diffundieren, so ist es sehr bemerkenswert, daß diese Radien in die Grenzen der Raumerfüllungszahlen fallen und mit denen der kubischen Packung äußerst nahe übereinstimmen. Die hieraus rückwärts berechneten Raumerfüllungszahlen ergeben im Mittel $\psi_0 = 0,53$.

Gruppe II umfaßt eine Reihe von Radien, die in der Literatur (fast) durchwegs als Ionenradien bezeichnet werden. Eine genauere Betrachtung ihrer Ableitungsart ergibt jedoch in vielen Fällen, daß es sich dabei nicht um wahre Ionenradien (Elektronenbahnenradien) handeln kann. Dies trifft beispielsweise ganz bestimmt für die von Landé³⁾ berechneten Radien II 2 zu. Diese sind vielmehr die Radien der dem Elementarwürfel eingeschriebenen Kugel, wobei der Elementarwürfel hier aus dem Raume gewonnen ist, den die Ionen im Gitter der Haloidsalze „beanspruchen“⁴⁾. Es handelt sich um den Volumanteil des Molvolums des Gitters (letzteres ausgedrückt durch die Gitterkonstante), der den Alkalimetallionen im Gitter zur Verfügung steht. Berechnet man hieraus die Elementarwürfel und dann die darin eingeschriebene Kugel, so hat man mit deren Radius nichts anderes, als den Elementarwürfel charakterisiert. Demgemäß ist die Gruppe II mit dem Stichwort „Raumbeanspruchung“ versehen. In dem Volum der Gitter der Halogenide „beanspruchen“ die Ionen diesen Raum, doch ist damit noch nicht erwiesen, daß sie ihn mit ihrer Materie „erfüllen“. Die kürzlich von Günther-Schulze⁵⁾ aus

1) Max von Wogau, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1907, S. 37, Tab. 20, Spalte 4.

2) Rich. Lorenz, ZS. f. Phys. 2, 175, 1920.

3) A. Landé, ebenda 1, 191, 1920.

4) Der Ausdruck „Raumbeanspruchung“ im Gegensatz zu „Raumerfüllung“ ist kürzlich von Lorenz und Biltz für derartige Zwecke der Unterscheidung vorgeschlagen worden. Vgl. W. Biltz, ZS. d. anorg. u. allg. Chem. 115, 241, 1921. Vgl. daselbst S. 252.

5) Günther-Schulze, ZS. f. Phys. 5, 324, 1921.

den Permutiten berechneten Radien II 4 sind in derselben Weise aufzufassen¹⁾. Sie gehören also jedenfalls in diese Gruppe. Ähnliches läßt sich vielleicht von den von Born²⁾ aus der Lösungswärme der Ionen berechneten Radien II 3 sagen. Endlich sind hier noch die von Heydwiller³⁾ aus der Ionenrefraktion berechneten Radien II 5 aufgenommen. Diese sollten eigentlich, wie Heydwiller auch betont, wahre Ionenradien sein, die in Gruppe III gehören. Jedoch liegt diesen Berechnungen die Formel von Clausius-Mosotti zugrunde, bei welcher diese Fragen vielleicht doch nicht genügend geklärt sind. Tatsächlich bilden diese Radien (II 5) ihrer Größe nach immerhin einen Übergang in die Gruppe III. Endlich ist in Gruppe II (unter II 1) noch eine Angabe von Kossel⁴⁾ aufgenommen, wonach die K⁺-Ionen des Kaliummetalles mit dem Volum, das sie in KCl besitzen, weniger als die Hälfte des gesamten Metallvolums beanspruchen, was ja zugunsten der Haberschen Vorstellung der Metallgitter spricht.

Gruppe III enthält die „wahren“ Ionenradien, also den von der Materie (Elektronenbahnen) erfüllten Raum. Ihr ist demgemäß als Kennwort „Raumerfüllung“ hinzugefügt. Die aus der Formel von Stokes-Born⁵⁾ unter Benutzung der Ionenbeweglichkeit berechneten Radien III 1 sind sicher diejenigen der Ionen, da die Formel keine andere Deutung zuläßt. Man könnte höchstens zweifeln, ob die Theorie überhaupt richtig ist, demgegenüber sei jedoch auf ihre Bestätigung durch die Auffindung des Dreheffektes der Dipole durch Lertes⁶⁾ hingewiesen. Born und Lorenz haben wiederholt betont, daß diese Radien etwas zu klein sein müssen. Auch die Bestimmungen von Fajans und Herzfeld⁷⁾ (III 2) beziehen sich auf wahre Ionenradien und nicht auf Raumbeanspruchungen, denn es ist in ihnen aus der Gitterenergie die Frage beantwortet: Wie groß müssen die Würfel der würfelförmig gedachten Ionen sein, damit die Würfelmittelpunkte die richtige Gitterkonstante der Salze ergeben? Diese kubischen Ionen (Born, Landé, Langmuir) dürfen nicht mit Elementarwürfeln verwechselt werden. Es ist daher sehr bemerkenswert, daß diese Ionenradien mit denjenigen aus der Ionenbeweglichkeit fast völlig übereinstimmen. Hierzu ist nun zu bemerken, daß nach Vorstellungen von Landé (Ellipsenbahnen im Ionenwürfel) diese

¹⁾ Rich. Lorenz, ZS. f. Phys. **6**, 269, 1921.

²⁾ M. Born, ebenda **1**, 45, 1920.

³⁾ A. Heydwiller, ebenda **1**, 293, 1920.

⁴⁾ W. Kossel, ebenda **1**, 395, 1920, siehe daselbst S. 412.

⁵⁾ M. Born, ebenda **1**, 221, 1920; vgl. auch R. Lorenz, ebenda **2**, 175, 1920.

⁶⁾ P. Lertes, ebenda **6**, 56, 1921.

⁷⁾ K. Fajans u. K. F. Herzfeld, ebenda **2**, 309, 1920.

Radien (III 2) noch um etwa 20 bis 30 Proz. vergrößert werden müssen¹⁾, um richtig zu werden. Dies rührt daher, daß Fajans und Herzfeld die Elektronen starr in den Würfecken angenommen haben. Endlich ist in diese Gruppe noch ein Radius III 3 aufgenommen, welchen Landé quantentheoretisch nur mit Hilfe universeller Konstanten und der Atomnummer für Natrium berechnet hat, und zwar auf Grund seiner Ellipsenbahnen im Würfelion. Die Berechnung ließ sich bisher nur bei Natrium angenähert durchführen. Ihr Ergebnis stimmt überein mit dem nach Landé vorhin erwähnten Zuschlag zu den aus der Gittertheorie entnommenen Werten (III 3).

Hiernach scheint es, daß man in der Tat sich von mehreren Seiten her mehr und mehr einheitlichen Werten für die wahren Radien der Alkalimetallionenkuben nähert und daß diese etwa in der Größenordnung der in Gruppe III verzeichneten Zahlen liegen werden.

Andererseits entrollt uns Gruppe I insbesondere durch die Übereinstimmung der Diffusionsradien mit den Regeln der Raumerfüllung ebenfalls ein anscheinend ziemlich in sich abgerundetes Bild der Atomradien, sowohl nach Raumbeanspruchung als auch nach Raumerfüllung.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

¹⁾ Nach persönlicher Mitteilung von Herrn Landé.

Stoßstrahlen und Ionisation bei *H*-Kanalstrahlen.

Von **K. Glimme** und **J. Koenigsberger** in Freiburg i. B.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juni 1921.)

Einleitung. Die Ionisation durch Kanalstrahlen ist von G. C. Schmidt, Seeliger, Dempster, Baerwald untersucht worden¹⁾. Hierbei war die Ladung der ionisierenden Strahlen als Maß für die Zahl der Teile genommen und ihre Geschwindigkeit aus dem Potentialgefälle bestimmt worden. Die vorliegende Untersuchung sollte die Zahl der Teile des magnetisch und elektrisch ausgesonderten *H*-Atomstrahls auf zwei Wegen aus der Ladung mit Faradayzylinder und aus der Energie mit Thermosäule ergeben. Es zeigte sich aber ein großer mit dem Druck wachsender Unterschied in den Resultaten beider Methoden, der das Vorhandensein von langsamen durch Stoß entstandenen Kollisionsstrahlen (verwandt der δ -Strahlung radioaktiver Substanzen) neben den Strahlen normaler Geschwindigkeit beweist. Dazu stimmen die Beobachtungen am Dopplereffekt der Kanalstrahlen von Stark, Wilsar, Vegard und anderen. Die Ionisation eines Gases durch Kanalstrahlen erfolgt durch die primären Strahlen normaler Geschwindigkeit und die sekundären Stoßstrahlen. Eine Trennung der Wirkung beider ist schwierig, und daraus ist die mangelnde Übereinstimmung in den Messungen der Druck- und Geschwindigkeitsabhängigkeit der Ionisierung bei den verschiedenen Autoren zu erklären. Theoretische Betrachtungen erlauben aber genau die Ionisationsweglänge für neutrale Atomstrahlen im einatomigen Gas aus deren Umladungsweglänge zu ermitteln. Messungen zeigten, daß positive Strahlen qualitativ ein ähnliches Verhalten wie die neutralen Strahlen aufweisen.

¹⁾ Die Ionisation der Luft durch Kanalstrahlen wurde von G. C. Schmidt 1902 entdeckt. R. Seeliger (Phys. ZS. **12**, 839, 1911) fand, daß der Sättigungsstrom (für beide Ionenarten?) bei der elektrischen Feldstärke von etwa 70 Volt pro Zentimeter und bei 1 mm Breite des unzerlegten Strahlenbündels, 3 mm Plattenabstand und 0,015 mm Druck erreicht wurde. Die Anzahl der erzeugten Ionen war für $p = 0,03$ und 0,015 mm dem Druck proportional, und zwar, wenn die Zahl der geladenen Strahlen mit Auffangezylinder gemessen wurde, unabhängig von der Geschwindigkeit, die durch das Entladungspotential als Funkenstrecke von 3 bis 9 mm gemessen wurde. Bei 0,01 mm Druck und 3 cm Länge der Ionisationsstrecke in Wasserstoff war die Ionenzahl gleich der mit Auffänger gemessenen Zahl aller positiven Kanalstrahlen. Die Abhandlungen von H. Baerwald (1. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 789, 1914; 2. Ann. d. Phys. **65**, 167, 1921), von J. Stark (Jahrb. f. Rad. **15**, 351, 1918), J. A. Dempster (Phys. Rev. **8**, 657, 1916) sind im folgenden erwähnt.

Das Ionisationsmaximum der neutralen Kanalstrahlen (und der Kerne mit einer Ladung) liegt für H_2 unter $v = 1,3 \cdot 10^8$, für H unter $v = 1,2 \cdot 10^8$.

§ 1. Versuchsanordnung. Der positive H -Strahl einer bestimmten dem Potential entsprechenden mittleren Geschwindigkeit wurde magnetisch abgesondert. Vor dem Ionisationsgefäß ist dieser Strahl wegen der Umladungen im allgemeinen nicht nur positiv, sondern auch teilweise neutral und hat aber seine Geschwindigkeit nicht wesentlich geändert. Doch gelangen auf dem Wege zwischen Magnetfeld und Ionisationsgefäß durch Zusammenstoß mit ruhenden Gasmolekülen von H_2 langsamere mitgerissene positive und neutrale Teile, die nur H oder H_2 sein können, in das Ionisationsgefäß. Dicht vor dem Ionisationsgefäß war ein zweites Magnetfeld angebracht, um schließlich die positiven von den neutralen Teilen sondern zu können. An einer Führung waren übereinander drei geerdete Messingzylinder gleicher Größe mit Thermoelement, Auffänger und Ionisationsgefäß befestigt und konnten nacheinander durch Drehen eines Schriffes an dieselbe Stelle gebracht werden. Der Faradayzylinder aus Messing von 1 cm Durchmesser und 3 cm Länge war, um Voltaeffekte zu vermeiden, von einem äußeren geerdeten Messingzylinder mit 10 mm Blendenöffnung, auf dessen Innenseite eine Glimmerblende von 3,2 mm Öffnung gleich dem Durchmesser des Strahlenbündels saß, umgeben. Der Raum zwischen beiden Zylindern war, um Ionisation der Luft zu verhindern, mit Schellack-Paraffin gefüllt. Die Zuleitung war geschützt. Das geerdete Ionisationsgefäß mit Öffnung von 3,2 mm trug innen zwei Messingplatten von 20 mm Länge, 10 mm Breite, die einen gegenseitigen Abstand von 3,5 mm am einen Ende, von 5,5 mm am anderen besaßen. Die Platten wurden, um etwaige Voltaeffekte auszuschalten, abwechselnd geladen und geerdet, jedoch war kein Voltaeffekt¹⁾ bemerkbar. Die raschen Strahlen konnten aus dem Gefäß austreten, ohne Metall zu treffen und ohne zu streifen. Der von dem elektrischen Felde der Platten beherrschte Raum hatte etwa 26 mm Länge ($l' = 2,6$ cm). Das Thermoelement befand sich im geerdeten Zylinder mit 3,2 mm Blendenöffnung in 4 mm Abstand von der Öffnung, 8 mm nach vorn von der Mitte des Ionisationsgefäßes, wenn dieses an seine Stelle

¹⁾ Daß die Voltaeffekte ohne Bedeutung waren, wurde noch nachgewiesen, indem die Kathode gegen den Faradayzylinder und der Faradayzylinder gegen den Schutzzylinder auf ± 2 Volt geladen wurden. Diese Aufladung bedingte nur eine kleine Änderung von 5 Proz. in der aufgefangenen Elektrizitätsmenge der positiven Kanalstrahlen. Alle Metallteile waren aus Messing (vgl. J. Stark, Phys. ZS. 10, 752, 1909). Doppelschichten waren bei den hier verwandten relativ hohen Spannungen ohne Bedeutung (vgl. E. Gehrcke und v. Bayer, Verh. d. D. Phys. Ges. 15, 438, 1913).

geschoben wurde. Die durch die 8 mm Unterschied bedingte Korrektur für die Absorptionswirkung zur Berechnung der mittleren Energie der Kanalstrahlen im Ionisationsgefäß beträgt erst bei hohen Drucken ($> 2 \cdot 10^{-2}$ mm) für die Strahlen normaler Geschwindigkeit über 1 Proz. Die eine Platte des Ionisationsgefäßes wurde durch ein Galvanometer ($1 \text{ mm} = 5,8 \cdot 10^{-11} \text{ Amp.}$) geerdet; die andere wurde auf variables Potential gebracht. Somit war die Zahl der im Gefäß auf dem Wege der H -Strahlen gebildeten Ionen bestimmbar. Die Entladungsspannung war 31 500 Volt, also war nach T. Retschinsky ¹⁾ das normale $v = 2,06 \cdot 10^8$ (vgl. S. 281). Die Zahl der Kanalstrahlen wurde einmal mit Faradayzylinder (Auffänger) aus der Ladung, dann mit Thermosäule aus der absolut gemessenen Energie berechnet. e ist $4,70 \cdot 10^{-10}$ gesetzt worden. Die Thermosäule wurde mit der Hefnerlampe in 50 cm Abstand [$2,17 \cdot 10^{-5} \text{ gr cal cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ nach W. Gerlach ²⁾] geeicht. Die Fläche war nach der Vorschrift von O. Lummer geschwärzt worden; der Querschnitt war 0,080 qcm. Die Durchlässigkeit der das Vakuum abschließenden Glasplatte für die Gesamtstrahlung war 0,487. Der Ausschlag a des Paschen-Galvanometers für die Thermosäule, auf welche durch die Glasplatte die Strahlung der Hefnerlampe fiel, war z. B. bei 760 mm Druck = 3,7 cm, bei 0,029 mm Hg = 7,5 cm, bei 0,0158 mm = 8,0 cm, in 0,024 mm = 10,3 cm, in 0,0014 mm Hg = 13,4 cm. Danach wurde die Kurve für a als $f(p)$ für $0,05 \text{ mm} > p > 0,001 \text{ mm}$ konstruiert. Die Zahl der H -Teile, gemessen durch den Erwärmungsausschlag a' in cm, war danach $H'_{n+p} = 1,14 \cdot 10^9 \frac{a'}{a}$ für $v = 2,1 \cdot 10^8$ als mittlere normale Geschwindig-

keit. Der Fehler ist etwa ± 15 Proz. Die Korrektur infolge Energieverlust durch Sekundärstrahlen ist zu vernachlässigen. Sie beträgt nach den Messungen von A. Gallus im Mittel etwa 10 Volt mal $4e$, für die größeren Geschwindigkeiten nach H. Baerwalds (2) neuen Messungen ³⁾ im Maximum $6e$ und nimmt nach H. Baerwald (2) stark mit sinkendem v ab. Nach den Messungen mit Auffänger, Tabelle 2, ist je nach dem Druck die Gesamtzahl der Kanalstrahlteile 4- bis 20 mal so groß als die Zahl der Teile mit normalem v . Also ist dieser Energieverlust höchstens $4 \cdot 10 \cdot 20 e : 31\,500 e = 2,5$ Proz. der Gesamtenergie.

§ 2. Im folgenden sind die Messungen der Ionisierung bei verschiedenen Drucken gegeben, wobei die Zahl der Kanalstrahlteile mit Thermosäule aus der Energie bestimmt wird.

¹⁾ T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **50**, 369, 1916.

²⁾ W. Gerlach, Phys. ZS. **14**, 577, 1913.

³⁾ H. Baerwald, Ann. d. Phys. **41**, 643, 1913 und l. c., S. 276, Anm. 1.

Tabelle 1.

10^{-3} mm Hg	a'	b_+	b_-	$H'_{a+p} \cdot 10^{-9}$	$N_+ \cdot 10^{-9}$	$N_- \cdot 10^{-9}$	$N_- : H'_{a+p}$	$H_p : H_p'$
3,4	12,8	0,7	0,6	1,6	1,9	1,6	1,0	3
14	4,7	1,8	1,2	0,70	4,7	3,1	4,5	8
18	6,5	3,0	2,0	0,98	7,8	5,2	5,3	9
22	3,1	1,7	1,0	0,46	4,4	2,6	5,7	10
28	3,3	2,4	2,1	0,49	7,5	5,5	11,2	17
32	2,3	3,1	2,0	0,34	8,1	5,3	15	23

In dieser Tabelle 1 bedeutet a' den Galvanometerausschlag der Thermosäule, b_+ und b_- den Ausschlag für die positiven und negativen Ionen bei 220 Volt am Kondensator. $N_+ = b_+ \cdot 2,6 \cdot 10^9$; $H'_{a+p} = \frac{a'}{a} \cdot 1,14 \cdot 10^9$.

Die Werte von a sind oben (§ 1) gegeben. Der Quotient $H_p : H_p'$ folgt aus Tabelle 1 und 2 (§ 3) und gibt an, wievielmals die Zahl aller positiven Strahlteile größer ist als die maximal mögliche Zahl der positiven Strahlen normaler Geschwindigkeit H_p' . Die langsamen Kanalstrahlteile werden hierbei auf der Wegstrecke vom ersten Feld zum Auffänger in dem Bündel von 3,5 mm Durchmesser gebildet. Daß die langsameren Strahlen nicht teilweise in den Faradayzylinder hineindiffundierten positive oder negative Ionen von gaskinetischer Geschwindigkeit sind, wurde durch Anlegen eines Gegenfeldes von ± 2 Volt geprüft. Der Auffänger gab dann keine merklich anderen Werte. Die Zahl der negativen H -Ionen normaler Geschwindigkeit beträgt nach anderen Versuchen ¹⁾ etwa 2 bis 3 Proz. der positiven für mittlere Drücke mit Quecksilberpumpe bei CO_2 -Äther Kühlung, die hier stets angewandt wurde. Für kleinere Geschwindigkeiten nimmt dieser Anteil bis auf etwa 6 Proz. zu und ist im Mittel auf 4 bis 5 Proz. zu schätzen. Dies gilt bis hinab zu Drucken von $2 \cdot 10^{-3}$ mm.

§ 3. Hier sind Messungen der Ionisierung bei verschiedenen Drucken gegeben, wobei die Zahl der Kanalstrahlteile mit Auffänger aus der Ladung bestimmt wird.

Tabelle 2 enthält in Kolumne (2) die Zahl der Kanalstrahlen des positiven Wasserstoffatoms H_p aus den Auffängermessungen. N_+ (3) und N_- (4) sind wie oben bei 220 Volt Potentialdifferenz gemessen.

¹⁾ J. Koenigsberger und A. Rüttenauer, Phys. ZS. **22**, 193, 1921. Negative Kanalstrahlen werden bei Zusammenstoß von neutralen H-, C-, O-Strahlen mit Hg-Gasatomen gebildet. Theoretisch ist danach zu erwarten, daß auch bei Zusammenstoß des neutralen Strahles mit den durch Ionisierung gebildeten freien Elektronen negative Strahlen entstehen. Doch muß diese Wirkung unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen sehr gering sein (vgl. ZS. f. Phys. **4**, 284, 1921).

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
p in 10^{-3}mm	$H_p \cdot 10^{-9}$	$N_+ \cdot 10^{-9}$	$N_- \cdot 10^{-9}$	$N_- : H_p$	$N_- : H_{a+p} = S$	$v : S$	$\frac{1}{3} \left(\frac{2l_g}{l_p} + \frac{1}{l_p} \right)$	für v_{\max} $\frac{1}{3} \left(\frac{2\lambda_a}{\lambda_p} + \frac{1}{\lambda_p} \right)$	dasselbe wie 9 für v_{\min}	$N_- : H'_{a+p} = S'$	$v : S'$	$H_{a+p} : H'_{a+p}$
4	9,6	9,1	6,3	0,71	0,24	10,8	5,0	34	8	1,1	2,5	4
10	10,6	19,2	13,6	1,30	-0,43	6,8	2,0	28	6	3,0	0,85	7
10	4,8	8,3	6,3	1,34		0,51	5,1	1,2	16	—	5,2	0,5
17	3,4	8,8	5,2	1,52	-0,54							
20	3,6	9,1	6,0	1,64		(0,56)	—	0,65	9	2	13	0,2
22	10,8	24	17	1,58	0,56							
30	—	—	—	—		0,58	4,5	0,4	6	1,2	—	—
37	3,1	9,4	5,2	1,68	0,56							
50	9	25	15,6	1,74		0,58	4,5	0,4	6	1,2	—	—

Nimmt man, wie im späteren § 6 dargelegt, an, daß die aus dem Gas entstandenen negativen Ionen J_- aus der Sättigungskurve bis zu etwa 60 Volt Potentialdifferenz erhalten werden, so sind $J_- : H_p$ bzw. $J_- : H'_p$ um etwa 25 Proz. geringer als $N_- : H_p$ (5) bzw. $N_- : H_{a+p} = S$ (6) und $N_- : H'_{a+p} = S'$ (11) obiger Tabelle und $v : S$ (7) bzw. $v : S'$ (12) sind um 25 Proz. größer. Der Wert von $S = N_- : H_{a+p}$ (6), also die Zahl der durch ein Kanalstrahlatom auf dem Wege $l' = 2,6$ cm ionisierten Gasmoleküle beruht auf der Berechnung der Gesamtzahl $(a + p)$ rascher und langsamer Kanalstrahlen aus der Zahl aller mit Auffänger gemessenen positiven (p) Teile. Das Verhältnis $\left(\frac{p}{a}\right)$ ist bei höheren Drucken, wo das Gleichgewicht zwischen a und p erreicht ist, den Messungen von A. Rüttenauer für $\left(\frac{p}{a}\right)_{\infty} = w$ zu entnehmen. Es ist w für das H -Atom im Mittel von 31500 Volt bis zu geringen Spannungen hinab etwa $= 0,5$, gleiche Zahl der Teile für alle v angenommen. (Bezüglich eines Widerspruchs mit Messungen anderer Autoren vgl. Anhang.) Zur exakten Bestimmung müßte die Geschwindigkeitsverteilung bekannt sein. Der größtmögliche Fehler in w und somit in der Gesamtzahl beträgt ± 20 Proz. $S' = N_- : H'_{a+p}$ in Kolumne 11 ist aus den Bestimmungen der Teilchenzahl H'_{a+p} mit Thermosäule entnommen, die im wesentlichen die Zahl der Teile normaler Geschwindigkeit gibt (vgl. Anhang). Jedenfalls gibt die Thermosäule den maximal möglichen Wert von H'_{a+p} .

In (8) ist das Mittel der theoretischen Weglänge für Atom und Ion von H in H_2 berechnet. Hierbei ist die mittlere gaskinetische Weglänge l_g von neutralem H in H_2 aus der für H_2 von Reinganum, Sutherland und anderen gegebenen Weglänge umgerechnet und

$l_g = 0,025$ cm bei 1 mm Druck gesetzt worden. Wenn man den Wert des Elektronenringes für H und H_2 nach Bohrs Modell zugrunde legen würde, würde der Wert von l_g sich auch nicht sehr verschieden ergeben. Für positives H vergrößert die Influenz den Radius der Wirkungssphäre; $l_i = 0,0083$. Man ersieht durch Vergleichung von (12) $l':S'$ mit (8), daß keinesfalls nur die Strahlen normaler Geschwindigkeit ionisierend wirken können; denn die für diese allein berechnete Ionisierungsweglänge $l':S$ wäre erheblich kleiner als die gaskinetische, was unmöglich ist. Die Vergleichung von $l':S$ (7) mit $(2l_g + l_i)^{1/3}$ (8) zeigt andererseits, daß nicht alle Strahlen bei jedem gaskinetischen Zusammenstoß ionisieren.

In der Tabelle 2 ist in Kolumne (13) durch Division der Zahlen (11) durch die von (6) das Verhältnis der Zahl H_{a+p} aller Kanalstrahlteile ¹⁾ zu der Zahl H_{a+p} der Teile mit normaler Geschwindigkeit (b -Kurve von Retschinsky, l. c.) für den H -Atomkanalstrahl ermittelt ²⁾.

§ 4. Daß Strahlen mit viel geringerer Geschwindigkeit, als dem Potentialfall entspricht, in H_2 zugegen sind, folgt auch aus den Dopplereffektmessungen von J. Stark, von F. Paschen und anderen. Nach L. Vegard und nach H. Wilsar ist das maximale in der Lichtemission beobachtete v etwa $1 \cdot 10^8$. Daneben sind langsamere Strahlen im Beobachtungsraum hinter der Kathode zugegen. Hierauf hat schon T. Retschinsky hingewiesen und sie einer d -Kurve zugeordnet. (Strahlen der c -Kurve von Retschinsky fehlen bei diesen

¹⁾ Die Zahl der langsameren negativen Ionen und der Elektronen, die beide von den Kanalstrahlen durch Stoß ein Stück weit mitgerissen werden, dann durch Zusammenstoß mit ruhenden Gasmolekülen wieder ausscheiden, wurde nur angenähert bestimmt. Ein Magnetfeld, das Elektronen bestimmter Geschwindigkeit vom Faradayzylinder weglenkt, entfernt auch 40 mal langsamere positive Ionen. Also könnten sich dadurch Ladungsverlust und Gewinn dabei teilweise kompensieren. — Es ist aber die maximale Geschwindigkeit der Elektronen, die H -Strahlen der Geschwindigkeit von 30 000 Volt entsprechend in H_2 abtrennen können, gering. Die ungeordnete Quantengeschwindigkeit bei der Ionisierung beträgt maximal 16 Volt. Die höchste gerichtete Stoßgeschwindigkeit würde erhalten, wenn ein freies Elektron mit einem an H gebundenen Elektron zusammenstößt, und man hierbei den Kern nur als Masse in Rechnung setzt. Man erhält dann als Maximum, das aber nie erreicht werden kann (vgl. E. v. Kühne, Diss. Freiburg i. B. 1915; C. G. Darwin, Phil. Mag. 27, 499, 1914), 70 Volt für die Elektronen. Als Mittelwert der Geschwindigkeit der mitgerissenen Elektronen ist etwa 20 bis 30 Volt anzunehmen. Also kann man die Elektronen durch ein schwaches magnetisches Feld ablenken, ohne daß positive Kanalstrahlen, wenigstens bis zu etwa 1 Volt Geschwindigkeit herab, entfernt werden.

²⁾ Die Werte für $H_{a+p} : H'_{a+p}$ sind bei höheren Drucken etwas zu groß, weil der H -Strahl zwar magnetisch abgetrennt war, aber von dem weiter entfernten gesamten neutralen Strahl bei höheren Drucken durch Streuung einige Strahlen noch nach dem Auffangegefäße gelangen konnten.

unseren Versuchen, weil primär H -Atomstrahlen normaler Geschwindigkeit ausgesondert wurden, und die c -Kurve der H -Atome nur durch Zerfall von H_2 -Strahlen der b -Kurve entsteht.) Die Messungen von B. Saxen (Ann. d. Phys. **38**, 319, 1912) lassen das Vorhandensein von langsamer, die normalen Kanalstrahlen begleitender Strahlung in den Dopplereffektcurven deutlich erkennen. Es liegt z. B. für 21 000 Volt Spannung das Schwärzungsmaximum nur bei 1680 Volt. Dagegen fand er keine langsameren Strahlen bei Vergleichung der mit Thermometer gemessenen Wärmewirkung und der mit Faradayzylinder gemessenen Ladung. Doch ist zu bemerken, daß der von Retschinsky genau gemessene Verkleinerungsfaktor, den Saxen S. 338 nach W. Wien zu 0,53 annimmt, 0,63 bis 0,76 beträgt. Diese Differenz bedingt, daß die begleitenden positiven langsamen Strahlen H_p an Zahl 20 Proz. der normalen H'_{a+p} bei Saxen ausmachen würden. Oder es wäre $H_{a+p} : H'_{a+p} =$ etwa 0,8 unter Zugrundelegung der von A. Rüttenauer direkt gemessenen Werte von w für den Gesamtstrahl. Die Drucke sind bei Saxen nicht angegeben. Der Durchmesser der Öffnung war 3,5 mm. Unsere Versuche würden darauf hinweisen, daß die Drucke bei den Auffängermessungen von Saxen verhältnismäßig niedrig ($< 0,01$ mm) waren, da sonst noch mehr langsame Strahlen hätten auftreten müssen. — Die langsamen Strahlen, welche nach unseren Versuchen die Kanalstrahlen normaler Geschwindigkeit als Kometeschweif begleiten, entstehen, wie Experiment und Theorie zeigen, auf dem Wege der Kanalstrahlen im Gas und der Hauptsache nach durch Stoß. Daher kann man sie als Stoß- oder Kollisionsstrahlen bezeichnen¹⁾. Sie sind den δ -Strahlen der radioaktiven Substanzen verwandt. Außerdem bestehen diese langsameren Strahlen zum kleinsten Teil aus gestreuten Kanalstrahlen, deren Geschwindigkeit infolge eines oder mehrerer Zusammenstöße, womit eine größere Ablenkung verbunden ist, geringer geworden ist. Beide Strahlenarten, die nicht voneinander unterschieden werden können, sind unter größerem oder kleinerem Winkel je nach ihrer geringeren oder höheren Geschwindigkeit in ihrer Bahn gegen die Achse des Strahlenzylinders normaler Geschwindigkeit geneigt. Die Strahlen kleiner Geschwindigkeit werden bald durch Zusammenstoß aufgehalten; sie entfernen sich auch von selbst infolge des schrägen Stoßes aus der Kanalstrahlbahn; sie kommen wegen ihrer geringen Weglänge nicht weit. Die rascheren Stoßstrahlen bilden ihrerseits neue Stoßstrahlen.

¹⁾ Die bei hohen Drucken auftretenden Nebelstrahlen von E. Goldstein entstehen also sowohl durch Streuung der primären Kanalstrahlen wie durch Bildung der oben erwähnten Stoßstrahlen.

Wie groß man die Menge der langsamen Strahlen findet, verglichen mit der Menge der Strahlen normaler Geschwindigkeit, hängt von dem Durchmesser d der Öffnung des Auffangegefäßes des Faradayzylinders usw. ab. Die langsamen Stoßstrahlen verlaufen, wie die Stoßtheorie (vgl. § 9) zeigt, unter einem Winkel ϑ gegen die Bewegungsrichtung der Strahlen mit normalem v , der um so größer ist, je kleiner v . Je größer also d , um so mehr Stoßstrahlen gelangen in das Gefäß hinein, und zwar kommt es auf das Verhältnis der jeweiligen Streuungs- und Absorptionsweglänge der Stoßstrahlung (welche Weglängen den Entstehungsort noch einmündender Stoßstrahlen bestimmen), zu d bei dem betreffenden Druck p an. Daher können, je größer p , um so mehr schräge Stoßstrahlen in eine Öffnung fallen. Außerdem, aber nur als starke Korrektur, wird eine Vergrößerung des Querschnittsdurchmessers d' des Strahlenbündels (bis zur Ausfüllung der Öffnung durch das Bündel) die relative Zahl der Stoßstrahlen bei gleichem d verringern.

Die elementaren Stoßtheorien¹⁾ lassen die Entstehung von Stoßstrahlen durch Auftreffen von primären Strahlen mit der anfänglichen Geschwindigkeit V auf ruhende Gasmoleküle voraussehen. Die Stoßstrahlen mit geringerer Geschwindigkeit und mit größerer Neigung ϑ gegen die Richtung der Primärstrahlen werden häufiger sein als die Stoßstrahlen mit größerem und kleinerem ϑ . Es ist²⁾ für den Fall der Massengleichheit von Strahl und Gasmolekülen (H_2 in H_2 , He in He , Hg in Hg und angenähert auch beim Zusammenstoß von H und H_2 wegen der leicht erfolgenden Atomisierung) $\vartheta + \varphi = \frac{\pi}{2}$; $u = V \cos \vartheta$

und für die Geschwindigkeit v und Neigung φ des primären Strahls nach dem Stoß $v = V \cos \varphi$. Es sei Q die Zahl der primären Strahlteile, d die Dicke der Schicht, in der N Moleküle in 1 cm sind, ω sei der Raumwinkel, dann ist die Zahl der Stoßstrahlen $Q' = Q d \cdot N \omega \cdot \frac{e^2}{m^4} 4 \sec^3 \vartheta$.

Die Zahl Q' wird um so größer, je größer ϑ , also je kleiner u . Die Formel gilt aber nur unter Vernachlässigung der anziehenden Wirkung der den Kern umkreisenden Elektronen. Letztere müssen die abstoßende Wirkung des Kernes in größerem Abstand aufheben.

Man kann aber den gaskinetischen Radius r_g für $H_2 = 2,4 \cdot 10^{-8}$, für H den Radius des einquantigen Elektronenringes $5 \cdot 10^{-9}$ als angenähertes Maß einer Distanz nehmen, für die im Mittel bei den kleinen

¹⁾ C. G. Darwin, Phil. Mag. **27**, 499, 1914. E. v. Kühne, Diss. Freiburg 1915.

²⁾ C. G. Darwin, l. c. p. 501.

gaskinetischen Geschwindigkeiten jedenfalls noch Abstoßung erfolgt¹⁾. Wenn in diesem Abstand r_g der Kern von H allein wirken würde, so erhält man $\cos \vartheta = 0,000\,28$ für $V = 2 \cdot 10^8$, $e = 4,67 \cdot 10^{-10}$, $\frac{e}{m} = 2,89 \cdot 10^{14}$ ES; also ϑ nahe 90° und $u = 6 \cdot 10^{+4}$, fast von der Größenordnung der gaskinetischen Geschwindigkeit. In Wirklichkeit ist wegen der kompensierenden Wirkung der Elektronen ϑ noch näher an 90° und u kleiner. ϑ ist also maximal nur 90° .

Die weitere Berechnung ergibt, daß die neugebildeten Strahlen überwiegend große Winkel ϑ mit der Achse bilden; sie sind teils positiv, teils neutral. Die Stoßstrahlen bilden aber weitere Stoßstrahlen, und zwar in stärkerem Maß als die schnelleren primären Strahlen. Hierbei werden selbst sekundäre Stoßstrahlen mit kleinerem Winkel ϑ und größerem v relativ häufiger sein. Einer ins einzelne gehenden theoretischen Behandlung ist die ganze Erscheinung noch nicht zugänglich, weil die experimentellen Anhaltspunkte für Absorption und Streuungswirkungen, die zu berücksichtigen wären, noch nicht ausreichen.

§ 5. Ionisierung durch neutrale und positive Strahlen. Wieviel ablenkbare positive und negative Strahlen im Bündel des H -Atomstrahles vorhanden waren, ließ sich nur für die Strahlen normaler Geschwindigkeit beantworten. Die langsamen Strahlen erwärmen die Thermosäule nur wenig, denn sie enthalten trotz ihrer großen Zahl höchstens 3 bis 5 Proz. der Energie der Gesamtstrahlung (vgl. Anhang). Die positiven H -Strahlen werden zu diesem Zwecke durch ein zweites Magnetfeld 5 cm vor dem Ionisationsgefäß abgelenkt. Während die nicht abgelenkten neutralen Strahlen normaler Geschwindigkeit auf der Wegstrecke von 5 cm bei nicht zu hohem Drucke überwiegend neutral bleiben, können alle sich neu bildenden und die bereits vorhandenen neutralen langsamen Stoßstrahlen auf dieser kurzen Wegstrecke sich schon merklich, bei höherem Drucke sogar bis nahe zum Gleichgewichtszustande umladen. Wenn das zweite Feld nicht wirkt, sind bei kleineren Drucken im H -Strahle vom ersten Magnetfelde her mehr positive als neutrale, und von diesen gerade die stärker ionisierenden, von größerer Geschwindigkeit da. Der durch das zweite Magnetfeld nicht abgelenkte neutrale Strahl enthält dagegen verhältnismäßig mehr langsame Teile. Die Wirkung des Ladungseinflusses wird also durch die Wirkung des Geschwindigkeitseinflusses verdeckt sein können. Das Verhältnis der Zahl aller $(a + p + m)$, auch der langsameren Teile zu der aller a -Teile läßt sich also nicht mit der Thermosäule messen,

¹⁾ P. Debye, Phys. ZS. 21, 178, 1920 und 22, 302, 1921.

aber für die höheren Drucke, wo am zweiten Magnetfelde sicher Gleichgewicht herrschte, angenähert aus dem Mittelwerte für alle *w* zu etwa 1,3 bis 1,4 feststellen. Das Verhältnis der entsprechenden Ionen N_- (oder N_+) für $a + p + m$ zu dem der Ionen für überwiegende *a* ist aber größer. Also ionisieren positive Kanalstrahlen stärker, und zwar etwa 10 bis 30 Proz.; sie haben eine kürzere Ionisationsweglänge als die neutralen. Der Unterschied liegt aber nicht viel über der Fehlergrenze dieser besonders schwierigen Messungen.

$p \cdot 10^3$	<i>H</i>		N_+		N_-	
	$a + p + m$	<i>a</i>	$a + p + m$	<i>a</i>	$a + p + m$	<i>a</i>
2,4	12,8	3,9	0,7	0,2?	0,5	0,15?
18	6,5	3,9	3,0	1,9	1,9	1,1
28	5,5	3,3	2,9	1,9	2,0	1,2

§ 6. Die Ionisationskurve in ihrer Abhängigkeit von der angelegten Spannung des Kondensators bedarf noch einer kurzen Erklärung. Bei dem Abfangen der negativen Ionen ist einerseits zu erwarten, daß mit steigender Potentialdifferenz die Zahl negativer Ionen abnimmt, weil die ionisierenden langsamen positiven Strahlen allmählich immer mehr auf die andere Platte abgelenkt werden und nicht mehr den ganzen Luftraum ionisieren können. Andererseits müssen diese auf die eine Platte schon bei geringer Feldstärke des Kondensators teilweise auftreffenden ganz langsamen positiven Strahlen eine wenn auch sehr geringe Sekundärstrahlung¹⁾ hervorrufen, die aus Elektronen S_- besteht und die Zahl der negativen Ionen J_- vergrößert. $N_- = J_- + S_-$. Die Kurve der negativen Ionen (vgl. Fig. 1) zeigt, daß beide kleinen Wirkungen sich bei der von uns gewählten Luftstreckenlänge erst von etwa 130 Volt ab aufheben. Dadurch erklärt sich größtenteils²⁾ die scheinbare langsame

¹⁾ H. Baerwald (Ann. d. Phys. **60**, 1, 1919) wies nach, daß für Kanalstrahlen bis 300 Volt die Menge der an Metall ausgelösten Sekundärstrahlung klein ist, verglichen mit derselben Sekundärstrahlung rascher Kanalstrahlen z. B. bei 14 000 Volt. Daher ist auf unseren Kurven bis 220 Volt Kondensatorspannung, wobei erst die langsamen Strahlen auf die Metallplatte gelenkt werden, der Anstieg der negativen Kurve schwach, verglichen mit dem viel stärkeren der positiven Kurve infolge direkter Ladung. Jede Sekundärstrahlung kann im stärkeren Feld beschleunigte Kathodenstrahlung werden und wieder Ionen bilden. Daher müssen zu starke Felder vermieden werden.

²⁾ Eine weitere Ursache langsamer Sättigung auch für negative Ionen ist eine zuerst bei den α -Strahlen beobachtete, von Moulin erklärte Erscheinung. Die Ionen der α -Strahlen und der Kanalstrahlen liegen in dem engen Zylinderbündel der α - oder Kanalstrahlen und müssen durch höhere Feldstärken rasch auseinandergezogen werden, damit sie sich nicht wieder vereinigen. Man kann

Sättigung bis 130 Volt, die auch Dempster beobachtet hat, die er aber in anderer Weise deutet. Man muß daher als wahre Zahl der negativen Ionen¹⁾ den Betrag nehmen, der bei etwa 16 bis 60 Volt (16 Volt ist die Ionisierungsspannung von Elektronen aus H_2) gefunden ist. Man braucht sich um die Fortsetzung der Kurve über 60 Volt bei den negativen Ionen in H_2 nicht zu kümmern. Dies stimmt auch zu den neuesten Messungen von H. Baerwald mit exzentrischer Stabelektrode, die obige Fehlerquelle wohl völlig vermeiden und bei 30 bis 70 Volt Sättigung ergeben.

Die oben erwähnten langsamen positiven Kanalstrahlen kommen zumeist von außen in das Ionisationsgefäß. Es würden aber einige darin entstehen, auch wenn nur neutrale hineingeschickt würden. Diese Fehlerquelle ist unvermeidbar. Auf der Kondensatorplatte, die, negativ geladen, die positiven Ionen auffängt und positive Kanalstrahlen verschiedener Geschwindigkeit H_p'' um so zahlreicher auf sich zieht, je höher die Potentialdifferenz zwischen den beiden Platten ist, wird daher die Zahl der primären und sekundären Ionen noch durch die

aber Kanalstrahlen, sowie Ionisierung statt hat, also Gasmoleküle da sind und somit Umladung stattfindet, nicht dauernd ganz neutral halten. Die positiven werden alle durch das stärkere Feld auf die Metalplatte abgelenkt werden. Es ist also die Vermehrung der Ionenzahl durch Beseitigung des Effekts von Moulin nur schwer von dieser gleichzeitigen Wirkung der positiven Strahlen auf den Platten zu unterscheiden. Eine weitere Ursache der langsamen Sättigung auch für die negativen Ionen könnte die Bildung negativer Ionen neben Elektronen (gemischte Ionen von Wellisch) sein, die infolge Zusammenstoß mit Kanalstrahlen eine wenn auch kleine gerichtete Geschwindigkeit erhalten haben und daher nicht so leicht auf die Platten abgelenkt werden können. Doch würden, wie Überschlagsrechnungen zeigen, beide Erscheinungen zusammen höchstens 10 Proz. der fehlenden Sättigung von etwa 30 Volt ab erklären. Die Hauptursache ist, wie oben angegeben, die Sekundärstrahlbildung durch die positiven, auf die eine Kondensatorplatte mit wachsendem Potential immer zahlreicher abgelenkten Kanalstrahlen verschiedener Geschwindigkeit.

¹⁾ H. Baerwald (1) und J. A. Dempster fanden einen starken Überschuß negativer Ionen. Da die hineingesandten Kanalstrahlen überwiegend neutral und positiv waren, sich angenähert im Gleichgewicht befanden und höchstens 4 Proz. negative Strahlen enthielten, müssen die fehlenden positiven Ionen unbeweglich gewesen sein, also die negativen beweglichen Ionen durch Aufprall der Kanalstrahlen an Metall entstanden sein. Bei Baerwald wie bei Dempster mußten die gestreuten und abgelenkten Strahlen im Ionisationsraume auch im ganz schwachen Kondensatorfelde auf Metall treffen, das nicht mit dem Galvanometer verbunden war, so daß nur die negative Ladung sich geltend machte. Bei unserer Anordnung war diese Fehlerquelle möglichst vermieden worden und kleiner als 5 Proz. Bei der neuesten Untersuchung von H. Baerwald (2) ist sie völlig beseitigt. — Ein geringer Überschuß negativer Ionen (Elektronen) könne sich ergeben, wenn lediglich neutrale Strahlen in den Ionisationsraum gesandt werden und sich dort in das Gleichgewicht setzen, so daß positive Strahlen gebildet und Elektronen frei werden.

Strahlen von H_p'' vergrößert. Im Maximum wird $N_+ = N_- + H_p''$ sein. Setzen wir $N_-:H_p'' = D$, so ist

$$N_+ = N_- (1 + 1/D). \quad (1)$$

Bei 220 Volt werden bei unserer Anordnung die Strahlen unter normaler Geschwindigkeit auf die Platten gelenkt¹⁾. Setzt man in Tab. 1 $H_p:H_p' = C$, so ist die Zahl der langsamen Strahlen $H_p - H_p'$, verglichen mit der Gesamtzahl

$$H_p = \frac{C-1}{C},$$

also lautet (1) in diesem Falle

$$N_+ = N_- \left(1 + \frac{C-1}{CD} \right).$$

Berechnet man daraus

$$(N_+ - N_-):N_-,$$

so ergibt sich z. B. ein Zahlenwert von 0,65, da D Tab. 2 (5) im Mittel 1,4 und C etwa 9 ist (zwischen $p = 10 \cdot 10^{-3}$ und $20 \cdot 10^{-3}$). Vergleicht man diesen Wert mit den Kurvenwerten, so findet man, daß diese nur wenig kleiner sind, als es dieser Wert verlangt, daß also die langsamen Kanalstrahlen in der Mehrzahl nur kleine Geschwindigkeiten bis zu 220 Volt hinauf haben. Für kleinere Drucke sind D und C kleiner; das Resultat wird aber nicht wesentlich geändert. Dempster gibt bei seinen Ionisationsmessungen für Kanalstrahlen mit viel geringerer Normalgeschwindigkeit (480 Volt) keine Zahlen. Seine Fig. 6 läßt im Zusammenhange mit Fig. 7 als mög-

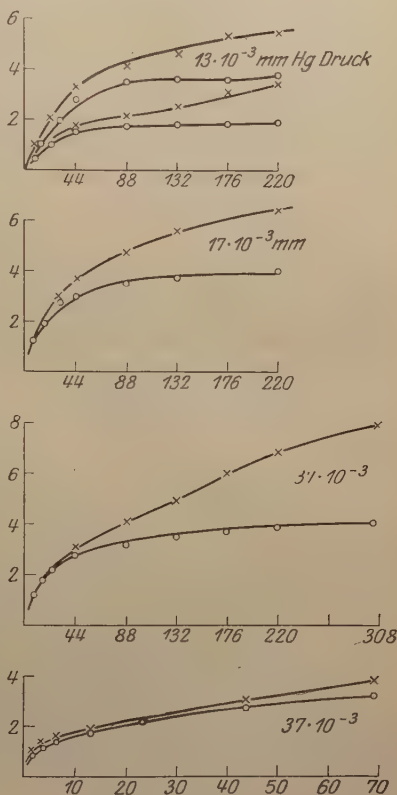


Fig. 1.

Ordinate: Ionisationsausschlag
Abszisse: Potentialdifferenz zwischen
Kondensatorplatten

x = positive Ionen

o = negative Ionen

Alle Kurven für 31 500 Volt.

¹⁾ Bei unserer Anordnung wurden die Strahlen auf die Platten gelenkt, wenn die Potentialdifferenz der Platten etwa der Geschwindigkeit (in Volt vollberechnet) entsprach.

lich vermuten, daß der Anstieg der Ionenzahl bei etwa 40 Volt Kondensatorspannung den eigentlichen neu in H_2 gebildeten Ionen zuzuschreiben ist. Ein weiterer geringer Anstieg bis zum Wendepunkte der Kurve bei etwa 100 Volt ist meines Erachtens bedingt durch die aus dem Metall bei Anprall der normalen Kathodenstrahlen frei gewordene geringfügige Sekundärstrahlung. Der dritte stärkste Anstieg der Kurve ist wohl durch das Auffangen der positiven Kanalstrahlen verschiedener Geschwindigkeit und daneben durch die Wirkung beschleunigter Ionen und Elektronen verschiedener Entstehungsart bewirkt. Hierbei zeigt sich, daß für Strahlen mit kleiner normaler Geschwindigkeit (480 Volt) die Ionisation und in Übereinstimmung mit H. Baerwald die Sekundärstrahlung an den Metallplatten erheblich geringer ist als bei den rascheren. — Es läßt sich nach Figuren und Angaben von Dempster $N:H_p$ auf etwa $\frac{2}{5}$ und $J:H_p$ auf $\frac{1}{5}$ schätzen.

§ 7. Die Druckabhängigkeit ist bei unseren Versuchen, wenn man die Ladung als Maßstab der Zahl der Strahlen nimmt, kaum merklich, dagegen deutlich, wenn aus der Energie mit dem normalen v die Teilchenzahl berechnet wird. In letzterem Falle ist, allerdings innerhalb großer Fehlergrenzen, nahezu Proportionalität vorhanden. Das führt zu der Folgerung, daß das Produkt der Zahl der Stoßstrahlen mit ihrer Ionisierungsfähigkeit vom Druck ziemlich unabhängig ist. — Diese Ergebnisse stehen scheinbar in einem Widerspruch zu den Messungen von H. Baerwald (2), der aus den Ladungsmessungen die Teilchenzahl berechnete und eine angenäherte Druckproportionalität fand, aber auch vielfach, wie aus seiner Tab. 1, S. 173 l. c. hervorgeht, stärkere Unterschiede gegen die Proportionalität, z. B. statt 1:10 nur 1:2 oder statt 1:25 nur 1:5 beobachtete. Daß Baerwald immerhin eine deutliche Druckabhängigkeit findet und wir nicht, beruht darauf, daß bei der Versuchsanordnung von Baerwald infolge der engen Öffnung von $d = 1$ mm weniger Stoßstrahlen in das Auffangegefäß hineinkommen konnten als bei unserer Anordnung (vgl. § 4), und der Ladungswert daher mehr den Strahlen normaler Geschwindigkeit entsprach.

Bei unserer Anordnung mit $d = 3,5$ mm sind viele Stoßstrahlen zugegen; letzteres wurde direkt festgestellt (vgl. § 3). Die Stoßstrahlen im weiten Bündel haben mit steigendem Druck kleinere Geschwindigkeiten (vgl. § 4 und 9), die zum Teil unter dem Optimum der Ionisation liegen müssen (vgl. § 9). Daher zeigten unsere Versuche mit der Ladung als Maßstab für die Strahlenzahl nur eine ganz schwache Druckzunahme der Ionisation. Weitere, aber unseres Erachtens für die Erklärung der Diskrepanz vielleicht weniger wesentliche Unterschiede liegen darin,

daß Baerwald den Gesamtkanalstrahl verwendete, von dem nur etwa 10 bis 20 Proz. H -Atom sind, wir aber nur mit dem H -Atom arbeiten, ferner darin, daß bei uns der Kanalstrahl aus dem Ionisationsraum frei austritt und nicht reflektiert werden kann. Übereinstimmung besteht darin, daß in beiden Anordnungen die Intensität des Kanalstrahles an der Stelle des Eintritts in den Raum gemessen wird (vgl. § 1).

Beachtenswert ist, daß Baerwald bei niedrigem Potential, das 1 mm Funkenstrecke entspricht (etwa $v = 1,0 \cdot 10^{+8}$), zwischen dem höchsten Druck von $94 \cdot 10^{-3}$ und $127 \cdot 10^{-3}$ mm noch eine Zunahme der Ionisation findet, daß also dieser Kanalstrahl bei $100 \cdot 10^{-3}$ eine größere „Reichweite“ als 3,5 cm hat, wobei aber auch die seitliche Deflexion von Strahlen durch Streuung zu berücksichtigen ist. Nach Geigers Formel wäre die Reichweite unter obigen Bedingungen etwa 5 cm. Doch kann man das Verhalten der doppelt geladenen α -Strahlen, die Geschwindigkeitsverlust ohne starke Streuung erfahren, mit dem der Kanalstrahlen einfacher Ladung, bei denen infolge geringerer Geschwindigkeit jeder Geschwindigkeitsverlust mit starker Streuung verbunden ist, nicht ohne weiteres in Beziehung zueinander setzen.

§ 8. Bei der Vergleichung der Absolutwerte für die Ionisation ist folgendes zu berücksichtigen. H. Baerwald (2) gibt für 31000 Volt bei $35 \cdot 10^{-3}$ mm Hg die Zahl der pro Kanalstrahlteil auf 1 cm Weglänge gebildeten Elektronen = 1,2 an. Hierbei ist die Zahl der Strahlteile aus der Ladung durch Multiplikation mit 4 auf den unzerlegten Gesamtstrahl umgerechnet. Die Zahl der Stoßstrahlen war bei der Ladungsmessung von Baerwald klein (vgl. § 7 u. 4.), da die Öffnung des Auffängers durch eine Kapillare von 1 mm Durchmesser begrenzt ist. Dagegen konnten sich im Ionisationsgefäß Stoßstrahlen bilden und vergrößerten die Ionisation. Baerwald mußte daher eine größere Zahl von Ionen pro Strahlteil finden, als unsere Versuche mit Faradayzylinder gaben. Doch fehlen bei seinen Versuchen die Stoßstrahlen nicht gänzlich; denn seine Zahl ist erheblich kleiner als unser Wert bei Anwendung der Thermosäule, die fast nur auf Teile mit normalem v reagiert. R. Seeliger maß bei 0,01 mm für Funkenstrecke $F = 9$ mm, also etwa 29000 Volt, mit unzerlegtem Strahlenbündel von 1 mm Höhe des Querschnittes (Breite?) und mit größerer (3 mm?) Öffnung des Faradayzylinders. Er findet für die Wegstrecke von 3 cm etwa ein Ion auf einem positiven Strahlteil. Da er unzerlegte Strahlen verwandte, ist dieser Wert durch 4 (vgl. oben), und um ihn auf 1 cm zu beziehen, durch 3 zu dividieren. Seeliger fand zwischen $5 \cdot 10^{-3}$ und $10 \cdot 10^{-3}$ mm Hg Proportionalität mit dem Druck,

aber keine Abhängigkeit der Geschwindigkeit zwischen $F = 3$ und 9 mm. Würde die Druckproportionalität bis $30 \cdot 10^{-2}$ mm Hg bestehen, so ergäben sich 0,25 negative (oder positive) Ionen pro 1 cm für $30 \cdot 10^{-3}$ mm Hg pro ein Strahlteil. — Aus unseren Versuchen folgt für 31 500 Volt und $30 \cdot 10^{-3}$ mm Hg aus der Ladung berechnet für einen Strahlteil $1:(l':S) = 1:4,7 = 0,2$ (positive oder negative) Ionen, aus der Energie mit Thermosäule aber $1:(l':S') = 1:0,2 = 5$ Ionen. Die Größenordnung ist also trotz der Inhomogenität in bezug auf Masse und Geschwindigkeit der primären Strahlen bei Anwendung eines unzerlegten Strahlenbündels dieselbe bei allen Beobachtern. Der vorhandene Unterschied wie überhaupt die Schwierigkeit der Messungen sind in der Berücksichtigung der Stoßstrahlen begründet. Die Eliminierung der letzteren könnte größtenteils gelingen durch Anwendung sehr niedrigen Druckes und sehr kleiner Öffnungen.

§ 9. Berechnung der Ionisierung aus der Umladung. Unsere und die bisherigen Messungen erlauben wegen der die Kanalstrahlen normaler Geschwindigkeit begleitenden und sich stets neu bildenden Stoßstrahlung noch keine zuverlässigen Schlüsse auf die Ionisierung durch Strahlen bestimmter Ladung und Geschwindigkeit. Doch kann man die Ionisierung eines Gases durch neutrale Atome und Moleküle auf andere Weise bestimmen. Aus relativistischen Gründen sind „ruhendes“ und „bewegtes“ Atom gleichwertig, denn die Umladungsweglänge des neutralen Strahles bedeutet die mittlere Wegstrecke, an deren Ende durch Stoß auf ein ruhendes Gasmolekül von H_2 der neutrale Strahl H_2 sich positiv lädt, also ionisiert wird. Man kann sich statt dessen auch das ruhende Gasmolekül bewegt, den Strahl ruhend denken. Daher ist die Ionisierung der ruhenden Gasmoleküle durch den Strahl mit der Umladung des neutralen Strahles durch ruhendes Gas von geringer Dichte vertauschbar¹⁾.

Also kann man z. B. die Ionisierungsweglänge von Hg durch einen Hg-Strahl genau bestimmter Geschwindigkeit oder von He und auch noch von H_2 -Gas durch neutralen He- bzw. H_2 -Strahl aus der Umladungsweglänge λ_a des neutralen Strahles ermitteln. Solche λ_a sind z. B. für H_2 in H_2 von A. Rüttenauer²⁾ gemessen. Derselbe Schluß gilt nicht mehr streng, aber angenähert auch noch für den H-Strahl in H_2 -Gas, das gleichzeitig mit der Ioni-

¹⁾ Dies gilt für Ionisierungstöße, wobei die gerade Bahn des vom Beobachter als bewegt angesehenen Teiles nahezu erhalten bleibt. Der Pauschalwert der Ionisation ist größer, und zwar hängt das von der relativen Primärgeschwindigkeit ab. Diese Vergrößerung nimmt mit der Strahlengeschwindigkeit ab.

²⁾ A. Rüttenauer, ZS. f. Phys. 4, 267, 1921.

sierung noch atomisiert wird. Daß ein Teil des neutralen Strahles aus Atomen mit hochquantigen Elektronenbahnen besteht¹⁾, die leicht ionisierbar sind, ist zwar für die Ionisation, wie sie mit schwachen Feldern bis 60 Volt an den ruhenden Gasmolekülen (§ 1 ff.) gemessen wurde, belanglos, nur die Umladung wird für diesen Teil der Strahlen etwas leichter vor sich gehen. Die ruhenden Gasmoleküle auch auf der Kanalstrahlbahn sind zum größten Teil, namentlich im Kondensatorfeld, wo die Wiedervereinigung ausbleibt, normale Atome oder Moleküle. Daher wird die Ionisierungsweglänge ein wenig größer, nie aber kleiner sein als die Umladungsweglänge. Der Verlauf der von A. Rüttenauer gemessenen Kurve der Abhängigkeit des λ_a von v zeigt, daß für H_2 in H_2 ein Maximum der Ionisation jedenfalls unter 28 000 Volt liegt, nach steigenden Potentialen hin aber zuerst so flach abfällt, daß sich der maximale Wert der Ionisation oder der minimale Wert der Ionisationsweglänge von dem bei 28 000 Volt (0,1 cm für 1 mm Hg) nur sehr wenig unterscheiden kann. Für H in H_2 liegt ein Maximum mit flachem Abfall unter 11 000 Volt, wie aus beistehenden Kurven (Fig. 2) zu ersehen ist, die λ_a bei zwei Drucken als Funktion

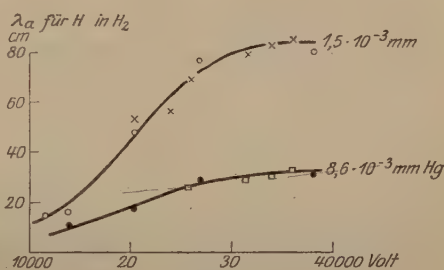


Fig. 2.

von v^2 oder der Entladungsspannung geben. Man kann dann in erster Näherung nach den Beobachtungen des § 5 und 3 berechnen, daß die Ionisation ($N_- : H_{a+p} = 0,43$ für $10 \cdot 10^{-3}$ mm Hg und $J_- : H_{a+p} = 0,43 \cdot 0,75$) durch alle hierbei vorkommenden neutralen Strahlen etwa um 20 Proz. (mit ± 50 Proz. Fehler) schwächer ist als die durch positive Strahlen.

Daraus ergibt sich z. B. für $10 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, $\frac{a+p}{a} = \frac{4}{3}$ gesetzt, $J_- : H_a = 0,75 \cdot 0,43 \cdot 4 : 3,8 = 0,34$ und $l : S = 2,6 : 0,21 = 7,5$ cm Ionisierungsweglänge. Von den hier wirksamen Strahlen sind je fünf langsame und ein Teil normale Strahlen. Letztere müssen aber eine Ionisationsweglänge haben, die mindestens $= \lambda_a$ für dieses v , also $= 28$ cm ist. Folglich ist in erster Näherung $x = 7,5 \cdot 5/6$, woraus für die langsamen Strahlen die Ionisierungsweglänge $x = 6,3$ cm folgt. Dieser Wert ist größer als der aus den Umladungsmessungen extrapolierte kleinstmögliche

¹⁾ W. Wien, Ann. Phys. 60, 597, 1919.

Wert von $\lambda_a = 4$ cm. Also muß ein Teil der langsameren Stoßstrahlen schon wieder eine größere Weglänge haben, also schwächer ionisieren.

Eine Vermehrung der Stoßstrahlen durch Zunahme des Druckes verursacht nur eine schwache Vergrößerung der Ionisation (§ 3, Tab. 2). Die neu hinzukommenden Strahlen haben nach § 4 nur kleinere Geschwindigkeiten; $60 < v < 500$ Volt. Diese ionisieren demnach schwächer als die rascheren Strahlen $v > 500$ Volt, in Übereinstimmung mit den obigen Darlegungen. Also liegt das erste Maximum der Ionisation in H_2 jedenfalls zwischen 60 und 10000 Volt, was Kathodenstrahlen unter 6 Volt entsprechen würde.

Ein Einwand gegen diese Folgerungen aus der Umladung neutraler H_2 -Strahlen, der aber nicht die Richtigkeit der obigen theoretischen Schlüsse, sondern die Messungen der Umladungsweglänge treffen würde, scheint in den Messungen von H. Baerwald (2) zu liegen, wonach die Ionisation pro Strahlteil für positive und neutrale Strahlen verschiedener Masse im Mittel mit v zunimmt. Die Zahl der Strahlteile ist dabei aus der Gesamtladung des Strahlenbündels ermittelt an der Stelle, wo es in das Gefäß eintritt. Bei kleinerer Geschwindigkeit und höherem Druck ist aber die Streuung und Absorption der Strahlen groß. Die Zahl der Strahlen, die in der Mitte und am Ende des Gefäßes ionisieren, ist daher erheblich kleiner als am Anfang. Daher fällt die Ionisation pro Strahlteil, wenn man die Ladung oder Zahl der Strahlen am Anfang zugrunde legt, für die kleineren Geschwindigkeiten zu klein aus. Auch die Zahl der rascheren Stoßstrahlen, die leichter ionisieren können (vgl. oben), muß mit sinkendem v abnehmen. Man mißt also mit dem Faradayzylinder teilweise unwirksame oder weniger wirksame Strahlteile bei kleinerem v in größerer Zahl als für höhere v . So erklärt sich wohl, daß Baerwald für kleinere Drucke eine etwas andere Geschwindigkeitsabhängigkeit fand als für große: bei $100 \cdot 10^{-4}$ mm für $F = 3$ mm : 4, für $F = 6$ mm : 7, für $F = 9$ mm : 10, also 1 : 1,7 : 2,25, dagegen bei $1000 \cdot 10^{-4}$ für $F = 3$ mm : 23 und $F = 6$ mm : 34, $F = 9$ mm : 42, also 1 : 1,5 : 1,8 (aus den Kurven l. c. ermittelt).

Die Messungen von Baerwald entsprechen mehr, wenn auch nicht ganz, den Pauschalwerten der Ionisation, wie man sie z. B. für α -Strahlen verschiedener Anfangsgeschwindigkeiten auf ihrer gesamten Bahn erhalten hat.

Seeliger findet keine Geschwindigkeitsabhängigkeit zwischen $F = 3$ und 9 mm. — Baerwald wie Seeliger messen aber ferner die Ionisation des Gesamtstrahles, der nur zum kleinen Teil aus H , zum größeren aus schweren Strahlen von erheblich geringerer Geschwindigkeit $v < 1 \cdot 10^8$ (H_2 , O, Hg) besteht. Daher messen sie im Mittel die

Geschwindigkeitsabhängigkeit der Ionisierung in einem anderen Intervall¹⁾ von v , als es hier für H_2 und H bei den Umladungsmessungen in Betracht kommt ($v > 1,3 \cdot 10^8$); daher die verschiedenen Ergebnisse.

Daß ein Maximum der Ionisierung oder ein Minimum der Ionisierungsweglänge zwischen den kleinsten Werten von v und größeren liegt, folgt auch aus den Versuchen von E. v. Bahr und J. Franck²⁾. Sie fanden, daß positive Ionen von H und H_2 (?) das H_2 -Gas schon von 6 Volt³⁾ ab in steigendem Maße mit zunehmender Geschwindigkeit ionisieren. Die Abhängigkeit der Ionisierungsweglänge von der Geschwindigkeit läßt sich aus diesen Versuchen allerdings nicht sicher ermitteln, da die gesamte zurückgelegte Wegstrecke der Ionen im Ionisierungsraum je nach der Geschwindigkeit sehr verschieden sein kann. Außerdem ist die Geschwindigkeit bei einem Versuch im Ionisierungsraum nicht konstant, sondern als Integralwert bestimmt. Es scheint aber, daß die Ionisation zunächst mit der Geschwindigkeit zunimmt und daß die Ionisierungsweglänge abnimmt.

Aus den Versuchen mit den zweifach geladenen α -Strahlen von Geiger (Proc. Roy. Soc. (A.) **82**, 486, 1909) ergibt sich für große v eine Zunahme der Ionisierung mit abnehmender Geschwindigkeit (vgl. Bragg bei E. Rutherford, Radioactivity, S. 158, 1913). Wie groß der wahre Maximalwert der Ionisation ist, ließ sich experimentell nicht feststellen. Geiger leitete theoretisch ab, daß er erheblich höher ist als der beobachtete Mittelwert (vgl. Fig. 39 bei E. Rutherford, l. c.). Letzterer Wert (7600 Ionen auf 1 mm bei 760 mm Druck) entspräche einer Ionisierungsweglänge von $1,3 \cdot 10^{-5}$ cm. Aus der Theorie von Langevin ergäbe sich nach Reinganum⁴⁾ für einwertige Ionen rund

¹⁾ Es wäre bei Baerwald der höchste Wert von v für Hg rund $1,5 \cdot 10^7$, während hier der kleinste Wert von v für $H = 1,2 \cdot 10^8$, für $H_2 = 1,3 \cdot 10^8$ war. Die Menge und Energie der Hg-Strahlen bei CO_2 -Kühlung ist aber im Gesamtstrahl fast gerade so groß wie die des H -Atoms (vgl. Anhang). Das Intervall der für die Ionisation kritischen Geschwindigkeiten liegt zwischen $1 \cdot 10^6$ und $1 \cdot 10^9$. Die gaskinetische Geschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur ist schon von der Ordnung 10^5 .

²⁾ E. v. Bahr und J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 57, 1914.

³⁾ Allerdings leitet J. Stark aus anderen Versuchen einen wesentlich höheren Wert des Beginnes der Ionisation, nämlich 400 bis 500 Volt ab, und glaubt, daß die Ionisierung des ruhenden Gases bei den geringeren von E. v. Bahr und J. Franck verwandten Geschwindigkeiten vorgetäuscht sei durch die Selbstionisierung von Quantenpaarstrahlen (assoziierte Kanalstrahlen mit hochquantigen Elektronenbahnen, d. V. ?), die sich aus den positiven Ionen des Glühdrahtes bei Zusammenstoß mit Elektronen bilden und die eine Geschwindigkeit bis in das mittlere Feld hätten. (Bei höheren Geschwindigkeiten müssen außerdem ionisierende Stoßstrahlen entstehen. D. V.)

⁴⁾ M. Reinganum, Phys. ZS. **12**, 574, 1911.

$1 \cdot 10^{-5}$ bei 760-mm Hg als Weglänge. Für zweiwertige Ionen wie die α -Strahlen ist theoretisch die Weglänge etwas größer als die Hälfte der Weglänge für einwertige Ionen. Das wahre Ionisierungsmaximum für α -Strahlen nach Geiger ist aber auch dann noch zu hoch. Es müßte also ein Teil der δ -Strahlen ionisierend mitwirken. Es läßt sich also die Ionisierungskurve für die zweifach geladenen α -Strahlen kaum zu der von einfach geladenen oder neutralen Kanalstrahlen ohne weiteres in Beziehung setzen.

Die von C. Ramsauer¹⁾ angestellten Überlegungen beziehen sich auf positive Strahlen. Für die Ionisation durch neutrale Strahlen liegt das erste Maximum nach den Darlegungen dieses § 9 jedenfalls nicht bei derselben Geschwindigkeit wie für Kathodenstrahlen, sondern eher bei derselben Energie (Voltbeschleunigung). P. Lenard²⁾ hat gefolgert, daß rasch bewegte (positive?) Strahlmoleküle bzw. Atome zwei Ionisationsmaxima haben, eines bei geringerer Geschwindigkeit und ein zweites bei höherem v , da, wo es Ramsauer vermutet. Unsere Kurven für neutrales H lassen diese Möglichkeit offen.

Anhang (Gleichgewichtszustand von Kanalstrahlen in Wasserstoff).

Es ist noch ein scheinbarer Widerspruch zwischen den Werten von w , die W. Wien³⁾ und die H. Baerwald (2) für Kanalstrahlen mit Thermosäule bestimmten und den Werten, die J. Kutschewski und J. Koenigsberger photographisch und A. Rüttenauer⁴⁾ mit Thermosäule ermittelt haben, aufzuklären. W. Wien findet an Kanalstrahlen in Wasserstoff, die auch kurzweg Wasserstoffkanalstrahlen genannt werden, bei Kühlung mit CO_2 bei geringem H_2 -Druck, daß von 100 Teilen 70 neutral (a), 27 positiv (p), 3 negativ (m) sind, also
$$\frac{p+m}{a} = w = \frac{30}{70}.$$
 Es war eine Zunahme von w mit dem Druck, dagegen keine merkliche Abhängigkeit von der Geschwindigkeit da. H. Baerwald (2) findet in Übereinstimmung mit W. Wien für Kanalstrahlen in Wasserstoff am Ende der Cu-Kapillaren bei geringem Druck⁵⁾

¹⁾ C. Ramsauer, *Jahrb. f. Rad.* **9**, 515, 1912.

²⁾ P. Lenard, *Sitzungsber. Heidelb. Akad. Wiss. Abhandl.* 1913, Nr. 4, S. 15.

³⁾ W. Wien, *Ann. d. Phys.* **27**, 1034, 1908 u. **33**, 887 u. 891, 1910 und in Marx, *Handbuch der Radiologie* **4**, 84.

⁴⁾ A. Rüttenauer, *ZS. f. Phys.* **1**, 385, 1920; **4**, 267, 1921.

⁵⁾ Wie Versuche von A. Rüttenauer und einem von uns zeigten, bewirkt eine Metall-(Eisen-)Kapillare schon auf ganz kurzer Strecke, daß derselbe Gleichgewichtszustand erreicht wird, wie er in dem Gase, das die Kapillare erfüllt, bei höherem Druck oder größerer Wegstrecke auch zustande kommt. Eine Glaskapillare wirkt etwas anders. Obige Zahlen gelten für CO_2 -Ätherkühlung und

und einer Funkenlänge F' von 10 mm: $a = 67$, $p = 30$, $m = 3$; für $F' = 6$ mm: $a = 70$, $p = 27$, $m = 3$; für $F' = 3$ mm: $a = 73$, $p = 23$, $m = 2$.

Nach A. Rüttenauer ist dagegen in Übereinstimmung mit J. Kutschewski und J. Koenigsberger für $F = 10$ bei $1,1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg für *H*-Atom in H_2 : $a = 61$, $p = 37$, $m = 2$; für $F = 6$: $a = 65$, $p = 33$, $m = 2$; für $F = 3$: $a = 71$, $p = 26$, $m = 3$.

Neuere Messungen (1921) von A. Rüttenauer und dem einen von uns an dem Gesamtkanalstrahl in Wasserstoff, wie ihn W. Wien und auch H. Baerwald bei ihren Versuchen verwandten, zeigten dann, daß dieser Kanalstrahl z. B. bei $F = 10$ mm auch direkt hinter der Eisenkapillare nur zum kleinsten Teil aus Wasserstoffatomstrahlen besteht. Von 100 Energieteilen des Gesamtkanalstrahles ist unter Benutzung der Werte von w für die einzelnen Strahlen der Energie:

	p	m	a
<i>H</i> (<i>b</i>)	4,40	0,19	6,9
<i>H</i> (<i>c</i>)	0,91	0,05	2,0
H_2 (<i>b</i>)	6,75	0	11,2
H_2 (<i>c</i>)	0,96	0	2,2
C (<i>b</i>)	4,65	0,48	10,3
C (<i>c</i>)	0,70	0,07	2,2
O (<i>b</i>)	7,30	0,68	17,8
O (<i>c</i>)	0,81	0,08	3,7
Hg (<i>b</i>)	4,30	0	6,0
	30,78	1,55	62,3

Hierin bedeutet (*b*) die *b*-Kurve von T. Retschinsky¹⁾, für welche $\frac{1}{2}mv^2 = 0,67 E$; die (*c*) Kurve entspricht $\frac{0,67}{\sqrt{2}} E$ und wird

daher von Retschinsky gedeutet als Kurve nachträglich atomisierter Moleküle. Auffallend ist nur, daß nach diesen Messungen auch H_2 -Strahlen vorkommen, die ungefähr — allerdings innerhalb eines großen Spielraumes von +50 Proz. — eine um $\sqrt{2}$ kleinere Geschwindigkeit besitzen. Auch auf den Aufnahmen von Retschinsky ist eine Andeutung hiervon zu sehen. Hierzu kommen die langsamen Stoßstrahlen, die *d*-Kurve von Retschinsky. Sie werden aus der Differenz, welche die Summe der Tabellenzahlen zu 100 ergänzt, berechnet $\leq 5,4$.

Anwesenheit von Ramsaykitt. Die Hg- und C-Strahlen können je nach Kühlung usw. vermindert und vermehrt werden, dagegen anscheinend nicht leicht die O-Strahlen. Bei den Versuchen von W. Wien, von H. Baerwald u. a. dürfte die Zusammensetzung ähnlich wie hier gewesen sein.

¹⁾ T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **47**, 525, 1915; **48**, 546, 1915; **50**, 369, 1916.

Davon sind positive $\leq 1,4$, denen im Mittel etwa die neutralen $\leq 4,0$ entsprechen. Die Zahl der langsamen ist bei $1,1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg etwa 0,7 der normalen; ihre Energie im Mittel daher nur ≤ 2600 Volt oder ihre Geschwindigkeit im Mittel 1:120 der normalen.

Bei Benutzung der Tabelle ist zu berücksichtigen, daß nur für gleiche mv^2 die hier gegebenen Energieverhältnisse auch dem Verhältnis der Teilchenzahl entsprechen, was also nur für die *b*-Kurven angenähert zutrifft. $\frac{p+m}{a}$ der Gesamtheit ist in naher Übereinstimmung

mit Wien und Baerwald $= \frac{34}{66} = 0,51$. Für $F = 7$ mm $= \frac{33}{67}$.

Mit steigendem Druck nimmt bei größerem Weg im Beobachtungsraum das Mengenverhältnis von O und H_2 im Gesamtstrahl ab. Daher steigt der Wert des mittleren w , während v der einzelnen Strahlart vom Druck unabhängig ist. Die Geschwindigkeitsabnahme des mittleren w ist größer, als W. Wien und etwas kleiner, als H. Baerwald sie gefunden hat. Dies mag damit zusammenhängen, daß die Zusammensetzung des Gesamtkanalstrahles in H_2 je nach den Versuchsbedingungen (Entladungsrohr, Kapillare, Kitte, Kühlung) in etwas verschiedener Weise von der Geschwindigkeit abhängt.

Zusammenfassung.

1. Die Wasserstoffatomstrahlen von ursprünglich einheitlicher Geschwindigkeit erzeugen im Wasserstoff eine Kollisionsstrahlung geringerer Geschwindigkeit durch Stoß auf die ruhenden Gasmoleküle. Das wurde durch vergleichende Bestimmung der Teilchenzahl nach der Ladung mit Faradayzylinder und nach der Energie mit der Thermosäule festgestellt. Je kleiner die Geschwindigkeit des gestoßenen Teiles, um so größer muß theoretisch der Winkel des Stoßstrahles mit der Achse des primären Strahlenbündels sein. Die Stoßstrahlung liegt in einem Kegel um die Richtung des primären Strahles als Achse. Bei höherem Druck ist die Stoßstrahlung zahlreicher, hat im Mittel kleinere Geschwindigkeit und ist stärker diffus, wie Theorie und Experiment ergeben.

2. Die Größenordnung der Ionisation pro Teilchenzahl des Kanalstrahles, wobei auch über die begleitenden Kollisionsstrahlen gemittelt ist, wird von verschiedenen Beobachtern trotz verschiedener Strahlenarten und Geschwindigkeiten in H_2 nahe übereinstimmend gefunden.

3. Die Abhängigkeit der Ionisierung durch Kanalstrahlen von Druck und Geschwindigkeit ist wegen der begleitenden Stoßstrahlen nicht genau bestimmbar.

4. Die Ionisierung durch einen neutralen Kanalstrahl in einem Gase mit Molekülen bzw. Atomen von derselben Masse wie der Strahl ist exakt aus der Umladung des neutralen Strahles in dem Gase zu berechnen, und ergibt ein Maximum für H_2 unter $v = 1,3 \cdot 10^8$, für H unter $v = 1,2 \cdot 10^8$ cm sec für Ionisierungsstöße mit geringer Ablenkung.

5. Der scheinbare Widerspruch zwischen den Messungen des Gleichgewichtszustandes in Kanalstrahlen durch verschiedene Autoren wurde geklärt (vgl. Anhang).

Die vorliegenden Versuche wurden mit Mitteln, die seinerzeit von der Kgl. Preußischen Akademie der Wissenschaften in Berlin bewilligt wurden, 1913 ausgeführt. Die Veröffentlichung hatte sich bis jetzt verzögert. Der Akademie möchten wir unseren Dank aussprechen.

Freiburg i. B., Math.-physik. Institut.

Die gebundenen Verzerrungswellen ¹⁾.

Von Karl Uller in Gießen.

(Eingegangen am 10. August 1921.)

An der bisherigen Schallkunde sind zwei Züge bemerkenswert: einmal die Meinung, daß alle Schallausbreitung in freien Wellen vor sich gehe, und dann eine fast völlige Unkenntnis über den Vorgang der Ton-Erzeugung. Beide Merkmale sind, wie wir sehen werden, miteinander verwandt. Von anderen Gebieten her sind mir nun zwei neue Grundgedanken gekommen, die ihrem Wesen nach wellenkinematisch sind. Der eine ist die Vorstellung einer neuen Art von Wellenausbreitung, die sich längs Unstetigkeitsflächen geführt von ihnen vollzieht, der andere verkörpert sich in der Vorstellung einer bisher unerkannten Form von Tonerregung. Beide Gedanken, einmal erfaßt, ergeben sich notwendig und exakt aus der Wellennatur deformativer Vorgänge. Beide werfen Licht auf die eingangs berührten Mängel und werden uns lehren, die Schall- und Bebenvorgänge mit anderen Augen anzusehen. Sachlich begründet ist es, wenn wir uns zunächst ausschließlich mit der ersten Vorstellung beschäftigen, also mit den gebundenen Wellen.

Nachdem wir in der vorigen Mitteilung ²⁾ ihre empirische Existenz nachgewiesen, wollen wir jetzt ihre Hauptzüge zeichnen. Wir behandeln zunächst einmal jede Flanke dieser zweiflankigen Wellen als planwellig und setzen die Trennfläche als eben voraus. Ferner lassen wir zu, daß jeder der beiden Körper oder Körperteile sich als Ganzes bewege. Die festen Körper nehmen wir als vollkommen elastisch an. Die Wellen in ihnen sind also allemal phasige Wellen. In nichtfesten Körpern dürfen wir neben der Volumelastizität die Zähigkeit zunächst nicht vernachlässigen. Die Wellen setzen wir als von elementarer Zeitform voraus, also gedämpfte Sinusschwingungen an jedem von der Welle ergriffenen Punkte.

Die gebundene Welle setzt sich nun aus zwei Wellenflanken zusammen. Damit das dauernd möglich sei, muß von vornherein $w_{1t} = w_{2t}$ sein, wenn w die Wellennormale (das Gefälle der komplexen Wellenflächen) bezeichnet und der Zeiger t die Tangentialkomponente andeutet. Bei den weiteren Grenzbedingungen muß man zwei Fälle unterscheiden:

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung des „Hessengaues“ der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Marburg am 25. Juli 1921.

²⁾ Tonerzeugung und empirischer Nachweis gebundener Deformationswellen; ZS. f. Phys. 6, 100, 1921.

1. Behinderte Gleitung (Druck, Verzahnung, Verzapfung): Stetigkeit der Verrückungen, Stetigkeit der Tangentialspannungen, Unstetigkeit der Normalspannung gleich der Oberflächenspannung; das sind $3 + 2 + 1 = 6$ Bedingungen.

2. Unbehinderte Gleitung; wenn Gleitung, dann reibende: Stetigkeit der Normalverrückungen, Unstetigkeit der Normalspannung gleich der Oberflächenspannung, Gleitspannung proportional der Gleitgeschwindigkeit; das sind $1 + 1 + 2 = 4$ Bedingungen.

Weiter ist zu beachten, daß es an Verzerrungswellen zwei Arten gibt: Die Verdünnungswellen (Volumänderungen ohne Gestaltänderungen) und die Scherungswellen (Gestaltänderungen ohne Volumänderungen). Was schließlich den Einfluß einer konstanten Translation (u) auf die Wellen anbelangt, so ist in dem Ausdruck für w^2 der sich aus der Wellengleichung ergibt, lediglich der Zeitfaktor v durch $v - (u/w)$ zu ersetzen; w selbst behält Größe und Richtung wie bei Ruhe bei.

Wenn wir nun nach diesen Kohärenzbedingungen der beiden Wellenflanken verfahren, so finden wir folgendes:

I. Bei behinderter Gleitung ist eine reine gebundene Verdünnungswelle unmöglich, bei unbehinderter Gleitung nur in ganz seltenen oder idealen Fällen möglich. Wir können daher sagen:

Es gibt, insbesondere in der Schallkunde, keine reine gebundene Verdünnungswellen, sondern nur Verdünnungen, verbunden mit Scherungen; letztere können aber dem angrenzenden Körper zugehören.

II. Eine reine gebundene Scherungswelle ist immer möglich. Sie hat bei gegebenem Zeitfaktor v eine ganz bestimmte Wellenlänge und Verlöschung. Denn es tritt eine Koexistenz-Determinante für w_t^2 auf, und diese enthält die Eigenschaften und Geschwindigkeiten beider Körper sowie den Wellenparameter v . Zu jeder Welle (v) gehört eine Wellenlänge und Verlöschung, und umgekehrt.

Die Verrückungen sowohl wie die Spannungen liegen tangential und quer zur Fortpflanzungsrichtung. Da es Scherspannungen sind, so verlaufen etwa entstehende Risse quer zur Fortpflanzungsrichtung und parallel zur Trennfläche.

Die Geschwindigkeiten und Spannungen sind immer stetig, gleichgültig ob Gleitung behindert oder unbehindert belassen ist. Diese gebundene Welle hat daher keine größere Neigung, die Trennfläche zu zerstören als die ist, die Körper zu zerstören. Damit ist aber nicht gesagt, daß durch gleitende Reibung q ($u_{2t} - u_{1t}$) diese gebundene Welle nicht ausgelöst werden könne (Torsionstöne).

III. Es können auf jeder Seite eine Verdünnungswellenflanke und eine Scherungswellenflanke von gleicher Wellenform, gekoppelt durch die Anwesenheit der Trennfläche, sich gemeinsam längs derselben fortpflanzen. Wir sprechen dann passend von einem gebundenen Wellenpaar.

Es ist bei unbehinderter Gleitung möglich, und zwar kann es bei gegebener Wellenform jede Wellenlänge und Verlöschung, gemessen längs der Trennfläche, haben, da keine Determinante für w_t^2 auftritt. Dabei tritt stets gleitende Reibung auf. Es ist erzeugbar durch jeden nicht gerade normal gerichteten Einfall einer Verdünnungswelle oder einer Scherungswelle, wie später dargetan wird. Aber auch durch Reibung $q(u_{2t} - u_{1t})$ ist es erzeugbar, wie die Erfahrung lehrt. Dann muß aber im Erregungsvorgang die Wellenlänge und Verlöschung bestimmt sein. Die Tangentialverrückungen und -spannungen haben die Richtung der Fortpflanzung, im charakteristischen Gegensatz zur gebundenen Scherungswelle.

Auch bei behinderter Gleitung ist ein gebundenes Wellenpaar möglich. Dann aber besitzt es seine eigenen Wellenlängen und Verlöschungen. Da die Koexistenz-Determinante für w_t^2 hochgradig, so existiert es in vielen Unterarten von verschiedenen Wellenlängen und Verlöschungen. Umgekehrt gehören zu demselben w_t^2 mehrere mögliche ν , d. h. verschiedene Wellen (ν) können dieselbe Wellenlänge haben. Bei stehenden Wellenzuständen insbesondere bestimmen aber die Körperabmessungen die Serie der Wellenlängen. Es können also an demselben Körper mehrere Wellen (ν) in Resonanzzuständen sein bei gleicher Wellenlänge. Das ist vermutlich auch der wahre Grund für das gleichzeitige Auftreten mehrerer Frequenzen und Dämpfungen bei gekoppelten Systemen. — Auch bei behinderter Gleitung haben in unserem Wellenpaar die Tangentialverrückungen und -spannungen die Richtung der Fortpflanzung, im Gegensatz zur gebundenen Scherungswelle.

Wenn daher in beiden Fällen die Tangentialkomponenten der Gesamtverrückungen groß sind gegen die Gesamtnormalverrückungen, so macht das gebundene Wellenpaar den Eindruck einer Verdünnungswelle, die eine Normalkomponente der Scherung besitzt; man pflegt diese Scheinwelle Longitudinalwelle zu nennen.

Sind dagegen die Normalverrückungen groß gegen die Tangentialverrückungen, so macht das gebundene Wellenpaar den Eindruck einer Scherungswelle, die von Verdünnungen begleitet ist; diese Scheinwelle wird Transversalwelle genannt.

Da in beiden Scheinwellen die Spannungen sowohl Schubspannungen als auch Zug- und Druckspannungen sind, so läßt sich im allgemeinen nicht sagen, wie entstehende Risse laufen werden,

obgleich stets die Tangentialspannungen die Richtung der Fortpflanzung haben.

Noch eins ist hervorzuheben. Die Normalkomponenten der Scherung und die der Verdünnung treten gemeinsam auf und bedingen auch die Tangentialkomponenten. Deshalb ist es nicht erlaubt, die Tangentialkomponenten zu vernachlässigen. Damit fällt in der Schallkunde die bisherige Annahme starrer Wände. Damit verlieren zugleich die Green-Huygensschen Hüllenintegralsätze ihre praktische Bedeutung, sowie der Helmholtzsche Reziprozitätssatz.

Die Kapillarwelle — sogenannt, wenn die Kapillarität gegenüber der Widerständigkeit und Zähigkeit der Flüssigkeit oder des Gases überwiegt — ist notwendig ein gebundenes Wellenpaar, denn es treten Normalverrückungen auf. Ob mit oder ohne gleitende Reibung, wollen wir noch offen lassen. Es gibt Kriterien, dies zu entscheiden. Im Gegensatz zu unserer Deformationstheorie steht die ideale Kapillarwellentheorie von Kelvin. Diese setzt zwei ideale Flüssigkeiten — d. h. dichtebeständige und reibungslose, in denen Störungen also mit unendlich großer Geschwindigkeit sich ausbreiten, falls von der geringen Wirkung der Schwere abgesehen werden kann — in wirbelloser Bewegung voraus, deren Berührungsfläche nach einer Gleichgewichtsstörung lediglich durch die Kapillarspannungen wellenförmig bewegt wird, wenn wir von der geringen Wirkung der Schwere absehen. Sie führt notwendig auf Gleitung in der Trennfläche, welche Gleitung ohne Reibung erfolgend angenommen ist. Dem Umstand, daß die Kapillarkonstante aus Wellenversuchen nach dieser Theorie ermittelt werden, ist es zuzuschreiben, daß sie stets anders, und zwar größer ausfällt als nach der statischen Methode. Die so gemessene vertritt eben unausgesprochen auch noch die Widerständigkeit und Zähigkeit des Flüssigkeitspaares, sowie die etwaige äußere Reibung in der Trennfläche. Nur die statische Methode vermag die Kapillarkonstante rein zu liefern.

Schließlich sei noch bemerkt, daß wir Mittel kennen lernen werden, das Wellenpaar aufzuspalten und als solches zu erkennen. Das Nächstliegende ist: Zurückwerfung und Brechung der Wellenflanken an einer Unstetigkeitsfläche.

Andere gebundene Verzerrungswellen als die drei genannten Arten gibt es nicht. Sie sind noch viel verwickelter als die gebundenen Einmittelwellen. Ihre durch $2\pi/|w'_i|$ bestimmten Wellenlängen λ sind andere als die freien Wellen. Es kann illusorisch sein, die Wellenlänge einer gegebenen Welle (ν) aus der Schallgeschwindigkeit im freien Raume zu berechnen. Das ist von Wichtigkeit auch für die

Hör- und Laut-Theorie. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten ω stehen nicht von vornherein fest, sondern ergeben sich mehrwertig erst aus λ und ν , derart, daß $\omega = \lambda \cdot \nu / 2\pi = \nu / |w'_t|$. Dabei ist $|w'_t|$ keineswegs proportional ν . Die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten unserer Wellenpaare, die in Unstetigkeitsflächen wurzeln, sind daselbst abhängig von der Frequenz oder was dasselbe besagt von der Wellenlänge, allgemeiner: von der Wellenform. Oberwellen haben daher andere Fortpflanzungsgeschwindigkeiten als die zugehörige Grundwelle. Ersetzt man in der Determinante für w_t^2 den Zeitfaktor ν durch $n \cdot \nu$, wobei n eine ganze Zahl, so ist $n^2 w_t^2$ keineswegs eine Wurzel, d. h. in Strenge sind Oberwellen nicht harmonisch. Zum Überfluß sind die Wellenlängen und Verlöschungen auch noch von der Elliptizität der Schwingung und der Flächenform abhängig, also bei Resonanz auch die Frequenzen und die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten von jenen abhängig.

Bei unbehinderter Gleitung haben unsere gebundenen Wellen — ausgenommen die reine Scherungswelle — die Neigung, die Unstetigkeitsfläche durch gleitende Reibung zu zerstören oder sie in Wirbel aufzulösen. Das ist von Bedeutung für die Bebenkunde gleicherweise wie für die Theorie der Lamellentöne.

Der Zwang, den die Unstetigkeitsfläche auf Führung und Bau unserer gebundenen Wellen ausübt, erstreckt sich auch auf die Energieverteilung. Je größer die Unterschiede der angrenzenden Körper und ihrer Bewegung, um so ausgeprägter ist die Natur dieser Wellen. Mit verschwindenden Unterschieden verschwinden die Bindungen. Der Einfluß der Frequenz auf die Bindungen bedarf einer besonderen Untersuchung. Man darf vermuten, daß in niederfrequenten Wellen unter gleichen Umständen die Energiebahnen williger der Unstetigkeitsfläche folgen.

Die an eine Unstetigkeitsfläche gebundene Welle wandert so weit wie diese Fläche sich erstreckt. Dabei können Teile einer Wellenflanke gegen andere Unstetigkeitsflächen einfallen, zurückgeworfen und gebrochen werden, ja auch an Teilen der führenden Unstetigkeitsfläche. Verzweigt sich die Fläche, so verzweigt sich die Welle an der Verzweigungslinie; eine Zurückwerfung findet daselbst nicht statt. Die von der Seite eines Stabes oder einer Platte gegen das freie Ende hinlaufende äußere Wellenflanke wird daselbst nicht reflektiert, wie man glaubt, vielmehr läuft sie durch sich selbst hindurch auf die gegenüberliegende Seite hinüber, mit ihr die innere Wellenflanke. Teile der letzteren aber können an der Innenseite der Unstetigkeitsfläche zur Reflexion gelangen.

Gießen, August 1921.

Zur Kenntnis des Röntgenabsorptionsspektrums von Chlor.

Von Axel E. Lindh.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1921.)

Bei seinen im hiesigen Institut ausgeführten Untersuchungen über das Röntgenabsorptionsspektrum verschiedener allotroper Modifikationen des Phosphors wie auch von Phosphor in den Verbindungen Ammoniumphosphat und Phosphorsäure (P_2O_5) hat Bergengren¹⁾ gefunden, daß die Absorptionsgrenze des schwarzen Phosphors im Verhältnis zu der Absorptionsgrenze von Phosphor in Ammoniumphosphat und Phosphorsäure nach längeren Wellenlängen verschoben ist. In diesem Zusammenhange ist es von großem Interesse zu erfahren, ob man nicht auch in der Lage der Absorptionsgrenzen verschiedener Elemente einen Einfluß der chemischen Verbindung, welche das Element eingeht oder der verschiedenen Valenzen eines Elements feststellen kann. Auf Anregung von Herrn Prof. M. Siegbahn bin ich seit einiger Zeit mit Untersuchungen letztgenannter Art sowohl in der *K*- wie auch in der *L*-Reihe beschäftigt. Die vorliegende Mitteilung enthält einen kurzen Bericht über die Resultate, die ich bisher bei den Untersuchungen von Chlor erhalten habe.

Bei den Untersuchungen habe ich verschiedene Röhrentypen untersucht, um eine solche zu finden, mit der man die für Absorptionenaufnahmen gewöhnlich lange Expositionszeit vermindern konnte. Die hier abgebildete Metallröntgenröhre mit Glühkathode (Fig. 1) hat sich in dieser Hinsicht als sehr gut erwiesen. Die Röhre ist nach Angabe von Herrn Prof. Siegbahn im hiesigen Institut angefertigt. Der Röhrenkörper besteht aus Messing²⁾ und hat die Form eines Würfels mit einer Kantenlänge von 5 cm. An den Röhrenkörper, der so ausgebohrt ist, wie man aus der Figur sieht, sind zwei konusförmige Schliffe *A* und *B* gelötet, die zum Festhalten des Antikathodenhalters *C* bzw. Kathodenhalters *D* dienen. Der letztere besteht aus Glas, so daß also die Kathode vom Röhrenkörper isoliert wird. Der Antikathodenhalter ist aus Messing gefertigt und steht mit dem Röhrenkörper in leitender Verbindung. Während des Betriebes wurde

¹⁾ ZS. f. Phys. 3, 247, 1920.

²⁾ Rotguß kann ebensogut verwendet werden.

der Röhrenkörper geerdet. Als Antikathodenmaterial habe ich Wolfram benutzt, das in Form einer kleinen Platte *W* von dem kupfernen Stück *E* eingefast war. Bei *F* sieht man die Glühspirale aus Wolfram und bei *H* die Richthülse. Sowohl die Kathode als auch die Antikathode sind mit Kühlung versehen. Auch der Röhrenkörper trägt eine Kühlvorrichtung. Diese besteht aus im Röhrenkörper ausgebohrten Kanälen, von denen in Fig. 1 zwei gestrichelt erscheinen. Durch die

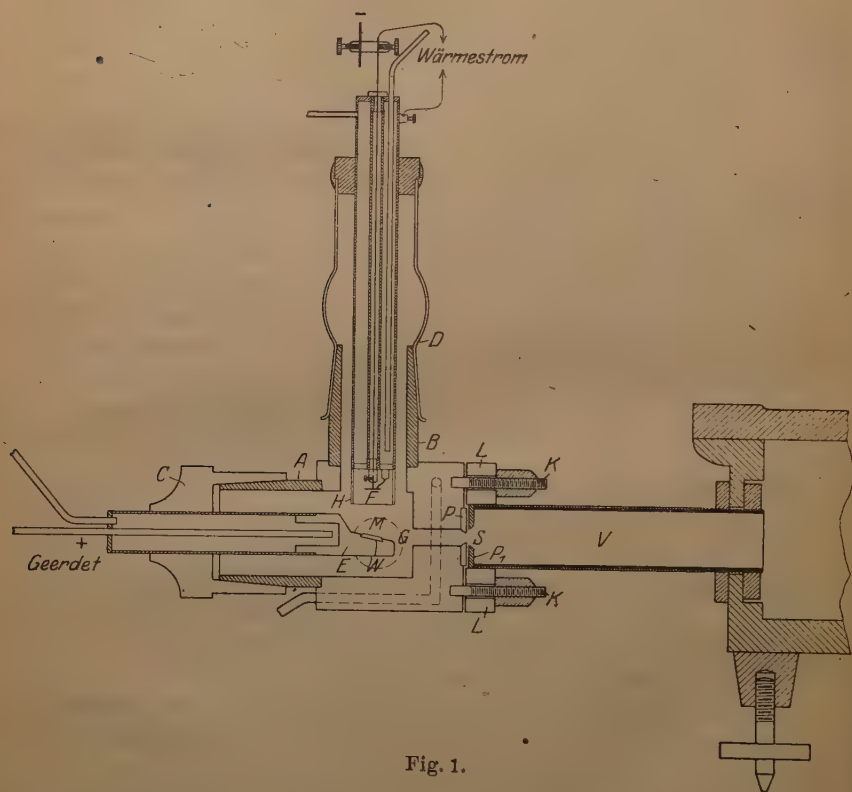


Fig. 1.

Öffnung *M* steht die Röhre vermittelst eines biegsamen Tombakrohres mit der Molekularpumpe in Verbindung.

Bei *G* ist die Röhrenwand mit einem zylindrischen Kanal versehen, der zum Austritt der Röntgenstrahlung dient. Die äußere Öffnung ist mit einer kreisförmigen Platte *P* verschlossen, in welcher der Spalt *S* ($2 \times 0,1 \text{ mm}$) angebracht ist. Der Abstand zwischen Spalt und Brennfleck beträgt etwa 3 cm. Durch die Röhre *V* wird die Verbindung zwischen Röntgenröhre und Vakuumspektrograph ver-

mittelt. Die Öffnung der Röhre ist mit einer Platte P_1 mit großer Spaltöffnung geschlossen. Mit Hilfe der an der Röhre angelöteten Metallplatte L kann man mit den Schrauben K die Röntgenröhre und den Vakuumspektrographen verbinden. Als Spaltbedeckung habe ich mit Erythrosin gefärbte Goldschlägerhaut¹⁾ verwendet. Der benutzte Vakuumspektrograph hatte zwischen Kristall und Platte einen Abstand von 118,50 mm. Als Gitter habe ich einen Gipskristall ($\log 2d = 1,18056 - 8$) verwendet.

Zum Betrieb der Röntgenröhre habe ich dasselbe Hochspannungsaggregat benutzt, welches früher von Stenström²⁾ beschrieben worden ist. Doch habe ich keine besondere Stromquelle für den Heizstrom benutzt, sondern diesen Strom durch eine Nebenschlußleitung von dem Einankerumformer abgenommen. Durch einen Transformator wurde dann dieser Wechselstrom zu niedriger, geeigneter Spannung transformiert.

Neben freiem Chlorgas habe ich bisher die folgenden Chlorverbindungen untersucht: LiCl , NaCl , KCl , KClO_3 , KClO_4 , ThCl_4 ,

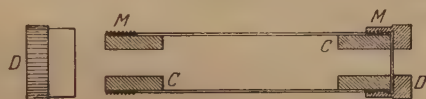


Fig. 2.

$(\text{H}_4\text{N})_2\text{SnCl}_6$ und $(\text{Cr}[\text{H}_2\text{O}]_4\text{Cl}_2)\text{Cl}$. Die von mir benutzte Versuchsmethodik ist im Prinzip dieselbe wie die von Fricke³⁾. Bei der Aufnahme von freiem Chlorgas wurde das in Fig. 2 abgebildete Absorptionsgefäß benutzt. Es besteht aus einem Glaszylinder, in dessen beiden Enden zwei durchbohrte zylindrische Kohlenstücke C festgekittet sind. Die freien Teile dieser sind mit Messingmänteln M umgeben, an welche die Deckel D geschraubt werden können. Das Gefäß wurde mit freiem Chlorgas (aus CaCl_2O hergestellt) gefüllt, die beiden Enden der Röhre mit Goldschlägerhaut verschlossen und dann diese mit den Deckeln festgespannt. Während der Exposition wurde das Gefäß in der Röhre V (Fig. 1) angebracht. Die Absorptionsschichten wurden so hergestellt, daß schwarzes Seidenpapier mit der feingepulverten Substanz eingerieben wurde, oder auch so, daß das Papier in eine Lösung der betreffenden Substanz getaucht und dann schnell getrocknet wurde, um nicht zu große Kristallstückchen

¹⁾ ZS. f. Phys. 1, 440, 1920.

²⁾ Ann. d. Phys. (4) 57, 347, 1918.

³⁾ Phys. Rev. 16, 202, 1920.

in die Schicht zu bekommen. Die Absorptionsschichten wurden während der Exposition zwischen Spalt und Kristall angebracht.

Die Expositionszeit betrug im allgemeinen bei einer Stromstärke von 70 bis 60 Milliamp. 3,5 bis 4,5 Stunden, nach welcher Zeit man eine gut definierbare Absorptionskante erhielt. In bezug auf die Spannung muß man sehr vorsichtig sein, daß sie nicht zu hoch steigt, um nicht Spektren von höheren Ordnungen zu bekommen. Bei den Aufnahmen der Chlorkante wurde darauf geachtet, daß die Spannung nicht weit über das Doppelte der Erregungsspannung stieg. Als Referenzlinien wurden die $K\alpha$ - und $K\beta_1$ -Linien des Vanadins in zweiter Ordnung benutzt. Um noch ein Beispiel der Brauchbarkeit der Röntgenröhre zu geben, mag erwähnt werden, daß die $K\beta_1$ -Linie in zweiter Ordnung nach nur 10 Minuten Exposition bei einer Spannung von 15 Kilovolt und etwa 16 Milliamp. sehr scharf und kräftig auf der Platte hervortrat.

Das Ausmessen der Platten wurde mittels Photometrierung ausgeführt in derselben Weise, wie vorher von Stenström (l.c.) und Fricke (l.c.) beschrieben worden ist. Die jetzige Photometrierungsanordnung des Instituts weicht jedoch in vieler Hinsicht von der früheren ab und wird unten näher beschrieben.

Bei einer Vergleichung der erhaltenen Platten zeigte sich, daß der Abstand Absorptionskante-Referenzlinie bei den Aufnahmen von Chlor aus den Verbindungen $KClO_3$ und $KClO_4$ etwas größer war als bei den übrigen. Die Absorptionskanten waren also nach kleineren Wellenlängen verschoben, derart, daß die Verschiebung bei $KClO_4$ am größten war. Um mich davon zu überzeugen, daß dies nicht von Versuchsfehlern herrühren könnte, nahm ich zwei Kontrollplatten in solcher Weise auf, daß ich auf der Platte gleichzeitig die drei Absorptionskanten des Chlors in den Verbindungen KCl , $KClO_3$ und $KClO_4$ bekam. Für jede Aufnahme wurden neue Absorptionsschichten hergestellt. Die Aufnahme der drei Schichten geschah so, daß drei schmale Papierstreifen mit den betreffenden Substanzen in einem kleinen Rahmen vertikal übereinander festgespannt und der Rahmen in einem Abstände von etwa 1 cm vor der Platte angebracht wurde. Es ergab sich nach dem Entwickeln, daß die auf den vorher exponierten Platten beobachtete Differenz auch hier sehr deutlich hervortrat. Fig. 3 zeigt in vergrößertem Maße eine der zwei erwähnten Kontrollaufnahmen. Die drei Kanten liegen in der Reihenfolge von oben nach unten KCl , $KClO_3$ und $KClO_4$. Man sieht auch die von Fricke (l.c.) beschriebene Feinstruktur der Kanten. Bei dem Ausmessen sämtlicher Platten habe ich für einwertiges Chlor innerhalb

der Fehlergrenzen keine Abweichungen der von Fricke (l.c.) bestimmten Wellenlänge ($\lambda = 4,384 \text{ \AA.-E.}$) für die Absorptionskante des Chlors in der Verbindung NaCl finden können. Die Meßfehler betragen etwa $\pm 1 \text{ X-E.}$ Die Differenz zwischen der oben erwähnten Wellenlänge und der Wellenlänge der Absorptionskante des fünf- bzw. siebenwertigen Chlors betrug 7 bzw. 11 X-E.¹⁾ Berechnet man mit Hilfe der Einsteinschen Relation $h\nu = e \cdot V \Delta V$, so erhält man für das fünf- und siebenwertige Chlor 4,5 bzw. 7,0 Volt, wenn man

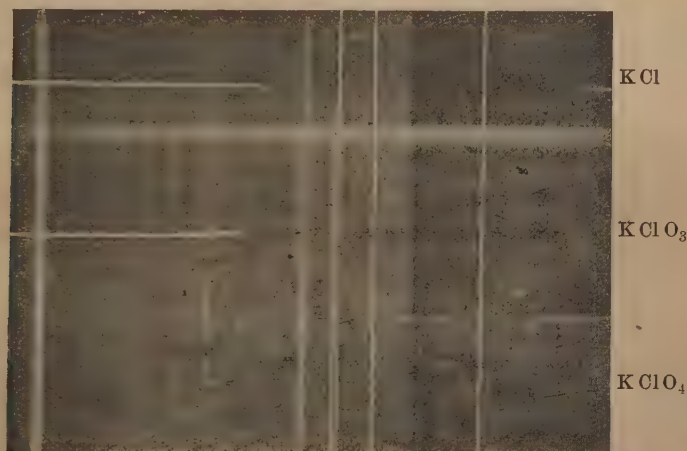


Fig. 3.

V für Cl in NaCl als Normal nimmt. Ob Chlor in dieser Hinsicht eine Ausnahmestellung einnimmt oder nicht, ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Die Photometrierungsanordnung. Die Photometrierungsanordnung, die gegenwärtig hier im Institut benutzt wird, ist, was die Hauptteile betrifft, dieselbe, welche von Siegbahn²⁾ konstruiert und beschrieben worden ist. Zurzeit wird jedoch ein anderes Prinzip für die Registrierung benutzt und einige Veränderungen, die auch von Siegbahn stammen, an den zugehörigen Apparaten gemacht.

Das gegenwärtig benutzte Prinzip ist in der Hauptsache das folgende: Mit Hilfe eines Linsensystems wird das Bild der geraden Glühspirale einer Lampe auf die zu photometrierende Platte gebracht. Ein zweites Linsensystem gibt ein Bild von den zu photometrierenden Teilern der Platte, welches auf eine Thermosäule (von Kipp und

¹⁾ In einer vorläufigen Mitteilung (C. R. **172**, 1175, 1921) habe ich diese Werte näherungsweise als 6 bzw. 12 X-E. angegeben.

²⁾ Ann. d. Phys. (4) **42**, 689, 1913.

Zonen) geworfen wird. Die Thermosäule steht in Verbindung mit einem aperiodischen Drehspulgalvanometer. Die Platte wird mit dem Schlitten einer Teilmaschine fortbewegt, gleichzeitig bewegt sich die Registriertrommel, und die Galvanometerausschläge werden mit Hilfe einer Einfadenlampe und einer vor der Trommel sitzenden Zylinderlinse auf dem photographischen Papier der Trommel registriert. Fig. 4 gibt ein Bild der Betriebsvorrichtung der Platte und der Trommel. Man sieht hier die Teilmaschine, deren Schraube eine Ganghöhe von 0,5 mm hat. Auf dem Schlitten *S* ist der Plattenhalter *P* angebracht. Wie aus der Figur hervorgeht, kann man mittels der Schraube *S*₁ die zu photometrierende Platte auf verschiedene Höhen einstellen. Durch die Schraube *S*₂ kann die Platte auch seitwärts verschoben

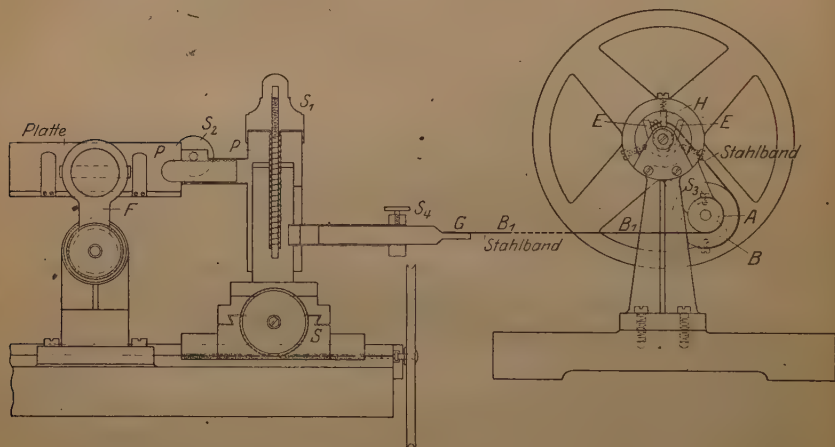


Fig. 4.

werden. Fest an der Teilmaschine sitzen die Fassungen *F* für die Optik, eine an jeder Seite der Plattenhalter. Der Schlitten mit der Platte wird von einem kleinen Motor bewegt. Gleichzeitig wird die Trommel vermittelst des Stahlbandes *B*₁ in Drehbewegung versetzt. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Platte sich bewegt, wird so ausgeglichen, daß sie etwa 0,5 mm pro Minute beträgt. Dies entspricht auf der Trommel etwa 8 mm pro Minute. Das Stahlband ist bei *G* festgelötet und geht dann um die Peripherie des Rades *A*, wo sein Ende mit der Schraube *S*₃ festgeklemmt ist. Durch die Schraube *S*₄ kann das Band gespannt werden. Die Bewegungsvorrichtung der Trommel ist in Fig. 5 deutlicher zu sehen. An derselben Welle wie des Rades *A* sitzt ein anderes Rad *B*. Von diesem geht auch ein Stahlband zum Rade *C*, das mit der Trommelwelle fest verbunden ist. Rings um das Rad *D*

ist eine Schnur gelegt, an der ein Gewicht befestigt ist, um die Stahlbänder immer gleich gespannt zu halten. Aus den beiden Fig. 4 und 5

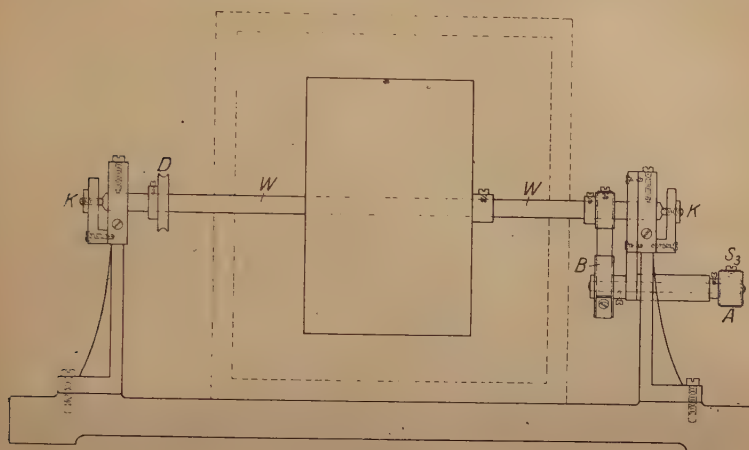


Fig. 5.

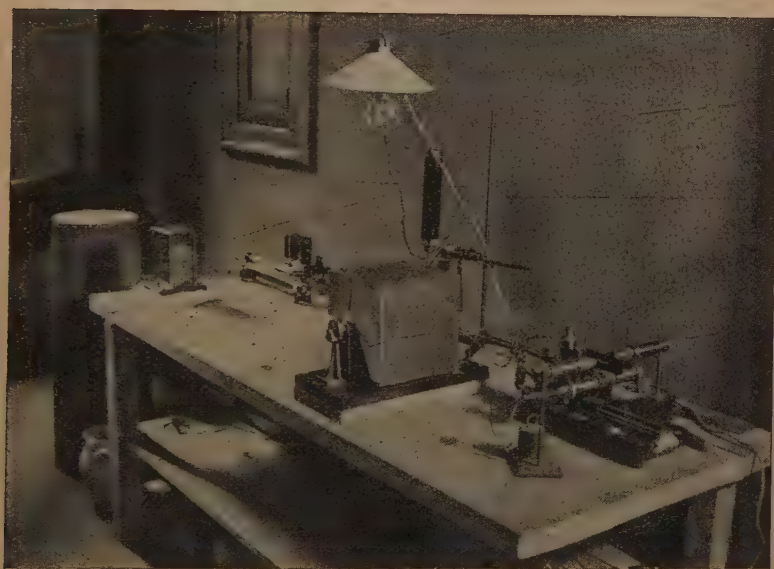


Fig. 6.

ersieht man auch, wie die Trommel gelagert ist. Die Stahlwelle W läuft in zwei Lagern, die von den Schneiden E und der Schraubenspitze H gebildet sind. Die Schrauben K hindern die Trommel, sich seitwärts zu verschieben. Die Trommel ist in einem mit Deckel ver-

sehenen, lichtdicht verschlossenen Holzkästchen eingebaut. Die oben erwähnte Zylinderlinse ist in der dem Galvanometer gegenüberstehenden Wand gefaßt. Fig. 6 gibt ein Gesamtbild der ganzen Anordnung.

Zusammenfassung. 1. Die Untersuchung des Röntgenabsorptionsspektrums des Chlors in den Verbindungen LiCl , NaCl , KCl , KClO_3 , KClO_4 , ThCl_4 , $(\text{H}_4\text{N})_2\text{SnCl}_6$, $(\text{Cr}[\text{H}_2\text{O}]_4\text{Cl}_2)\text{Cl}$ und des freien Chlorgases hat ergeben, daß für einwertiges Chlor die Absorptionskante dieselbe Wellenlänge innerhalb der Fehlergrenzen besitzt. Für fünf- und siebenwertiges Chlor ist eine Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen festgestellt worden, eine Verschiebung, die für das siebenwertige Chlor am größten ist.

2. Eine für Absorptionsaufnahmen sehr geeignete Metallröntgenröhre mit Glühkathode wird beschrieben.

3. Eine neu aufgebaute Photometrierungsanordnung für Spektralphatten wird beschrieben.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. M. Siegbahn, der mich zu dieser Untersuchung angeregt hat, danke ich herzlich für das große Interesse, das er meiner Arbeit immer bewiesen hat. Kungl. Fysiografiska Sällskapet i Lund danke ich gleichfalls verbindlichst für die finanzielle Unterstützung meiner Untersuchungen.

Lund, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1921.

Neukonstruktion des Braceschen Halbschattenkompensators.

Von G. Szivessy in Münster i. W.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juli 1921.)

§ 1. Einleitung. Im folgenden soll ein in den optischen Werkstätten von Fr. Schmidt u. Haensch in Berlin angefertigter Bracescher Halbschattenkompensator mit variabler Empfindlichkeit beschrieben werden. Der Bracesche Halbschattenkompensator ist eines der empfindlichsten Instrumente zur Messung sehr kleiner Doppelbrechungen und besitzt bei hinreichend geringer Elliptizität der zu untersuchenden Strahlung¹⁾ hervorragende Einstellungs-genauigkeit. Doch ist er seit seiner Erfindung durch Brace²⁾ nur selten benutzt worden; Schuld daran sind wohl die großen technischen Schwierigkeiten, die bisher der Anfertigung seiner optischen Teile im Wege standen.

Die hier zu besprechende Neukonstruktion sollte möglichst große Empfindlichkeit für jede beliebige Wellenlänge ergeben; ihre Darlegung erfordert zunächst eine kurze Zusammenstellung der hauptsächlichsten Eigenschaften des Braceschen Halbschattenkompensators.

Dieser besteht im wesentlichen aus zwei Glimmerplatten, die zwischen zwei gekreuzten Nicol (Polarisator und Analysator) senkrecht zur parallelen, monochromatischen Strahlung angebracht sind. Die eine dieser Platten, die sogenannte Halbschattenplatte, ist fest montiert und bedeckt nur das halbe Gesichtsfeld in der Weise, daß ihre Hauptschwingungsrichtungen unter $\pi/4$ gegen die Schwingungsrichtungen der Nicol geneigt sind. Die andere Platte, die sogenannte Kompensatorplatte, nimmt das ganze Gesichtsfeld ein, ist mit einem Teilkreise versehen und kann in ihrer Ebene gedreht werden. Bedeutet τ die Phasenverzögerung der Halbschattenplatte, φ die der Kompensatorplatte, so müssen τ und φ der Ungleichung

$$\tau \leq 2\varphi$$

genügen.

Die von Brace gegebene Theorie des Kompensators ist nicht genau; sie wurde aber in neuerer Zeit vervollständigt und wiederholt

¹⁾ Über die Verwendbarkeit bei stärkerer Elliptizität vgl. A. Tool, Phys. Rev. **31**, 1, 1910.

²⁾ D. B. Brace, Phys. Rev. **18**, 70—88; **19**, 218—230, 1904.

behandelt, zuerst von Hebeckér¹⁾, unabhängig davon etwas später von Perucca²⁾ und am eingehendsten von Bergholm³⁾.

Wir bezeichnen mit α das Azimut der einen Hauptschwingungsrichtung der Kompensatorplatte, bezogen auf die Schwingungsrichtung des Analysators als Nullage. Die drehbare Kompensatorplatte werde nun in ein solches Azimut α gebracht, daß die beiden Gesichtsfeldhälften gleich dunkel erscheinen, d. h. daß „Halbschatten“ eintritt; dann gilt nach Bergholm³⁾ die Beziehung

$$\sin \varphi \sin 2\alpha = \frac{\tau}{2} \left(1 - 2 \sin^2 \frac{\varphi}{2} \sin^2 2\alpha \right).$$

Hierfür kann in den meisten Fällen mit hinreichender Genauigkeit auch

$$\sin \varphi \sin 2\alpha = \frac{\tau}{2} \quad (1)$$

gesetzt werden; denn φ ist entweder klein oder nahezu gleich $\pi/4$ und im letzteren Falle wird α sehr klein.

Wird zwischen Polarisator und Analysator außerdem ein von Parallelebenen begrenztes schwach doppelbrechendes Medium senkrecht zum Strahlengang gebracht, dessen Azimut β und dessen unbekannte Phasenverzögerung \mathcal{A} beträgt, so muß die Kompensatorplatte aus dem ursprünglichen Azimut α in das neue Azimut α' gebracht werden, um wieder Halbschatteneinstellung zu erzielen; dann gilt

$$\sin \varphi \sin 2\alpha' = \frac{\tau}{2} + \mathcal{A} \sin 2\beta. \quad (2)$$

Aus (1) und (2) folgt

$$\mathcal{A} = \frac{\sin \varphi}{\sin 2\beta} (\sin 2\alpha' - \sin 2\alpha).$$

Der Einfachheit halber legt man β den Wert $\pi/4$ bei, d. h. man führt den zu untersuchenden doppelbrechenden Körper so ein, daß seine Hauptschwingungsrichtungen gegen die Schwingungsrichtungen von Polarisator und Analysator gleich geneigt sind; für die zu messende Verzögerung erhält man dann

$$\mathcal{A} = \sin \varphi (\sin 2\alpha' - \sin 2\alpha). \quad (3)$$

Bei bekannter Verzögerung φ der Kompensatorplatte ist es also nur nötig, die Azimute α und α' zu bestimmen; eine Messung der Verzögerung τ der Halbschattenplatte ist nicht erforderlich. Dagegen muß die Verzögerung φ als Funktion der Wellenlänge bekannt sein,

¹⁾ O. Hebeckér, Der elliptische Halbschattenkompensator von Brace. Ein Beitrag zur Kenntnis der elliptischen Reflexionspolarisation an durchsichtigen Körpern. Dissert. Göttingen 1912.

²⁾ E. Perucca, Atti di Torino 48, 1, 1913.

³⁾ C. Bergholm, Ann. d. Phys. (4) 44, 1053, 1914.

wenn das Instrument für jede beliebige Wellenlänge benutzbar sein soll. Da sie klein ist, kann sie mit den üblichen Methoden (z. B. mit Hilfe eines Babinetschen Kompensators) nicht mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. Dagegen läßt sich φ für jede einzelne Wellenlänge in der Weise ermitteln, daß man das Azimut α für diese Wellenlänge bestimmt, dann die Kompensatorplatte mit einer stark verzögernden Eichplatte (Verzögerung $\bar{\varphi}$) auswechselt, und deren Azimute α für dieselbe Wellenlänge feststellt. Dann folgt aus (1)

$$\sin \varphi = \sin \varphi \frac{\sin 2\bar{\alpha}}{\sin 2\alpha}.$$

$\bar{\varphi}$ kann, da es hinreichend groß ist, auf andere Weise (z. B. mittels eines Babinet-Soleilschen Kompensators mit Halbschatteneinstellung¹⁾) gemessen werden. Man wählt φ aus gleich zu besprechenden Gründen vorteilhaft so, daß es für Strahlung des mittleren Spektralbereichs eine Verzögerung von ungefähr $\lambda/4$ hervorruft.

§ 2. Messung der Azimute α und α' . Die Messung der Azimute α und $\bar{\alpha}$ geschieht am bequemsten in folgender Weise²⁾. Aus (1) ersieht man, daß es vier Azimute gibt, bei welchen die Gesichtsfeldhälften gleich dunkel sind, nämlich

$$\alpha_1 = \alpha, \quad \alpha_2 = \frac{\pi}{2} - \alpha, \quad \alpha_3 = \pi + \alpha, \quad \alpha_4 = \frac{3\pi}{2} - \alpha,$$

und diese Halbschattenazimute erhält man nacheinander, indem man die Kompensatorplatte stets im selben Sinne in ihrer Ebene weiterdreht. Bezeichnet man die diesen Azimuten entsprechenden Ablesungen am Teilkreise der Kompensatorplatte mit p_1, p_2, p_3, p_4 (Fig. 1), so ist demnach

$$2\alpha = \frac{\pi}{2} - (p_2 - p_1) = (p_3 - p_2) - \frac{\pi}{2} = \frac{\pi}{2} - (p_4 - p_3) = (p_1 - p_4) - \frac{\pi}{2}. \quad (4)$$

Durch einmaliges Herumdrehen der Kompensatorplatte in ihrer Ebene wird also das gesuchte Azimut α viermal bestimmt, und die Ablesungen p_1, p_2, p_3, p_4 müssen der Bedingung genügen

$$p_2 - p_1 = \pi - (p_3 - p_2) = p_4 - p_3 = \pi - (p_1 - p_4), \quad (5)$$

die zugleich ein Kriterium für die richtige Orientierung der Platten darstellt.

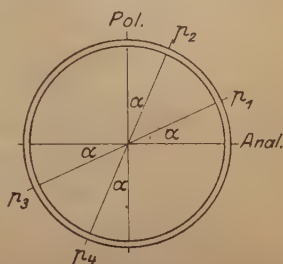


Fig. 1.

¹⁾ G. Szivessy, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 271, 1919.

²⁾ C. Bergholm, l. c.

Es ist hier zu bemerken, daß das Azimut α im allgemeinen von der Wellenlänge der benutzten Strahlung abhängt; dies folgt aus (1), denn man hat

$$\sin 2\alpha = \frac{\tau}{2 \sin \varphi},$$

und hieraus folgt, daß α nur dann von der Wellenlänge merklich unabhängig wird, wenn φ und τ nahezu dieselbe Dispersion besitzen, wenn also z. B. Halbschattenplatte und Kompensatorplatte aus demselben Material bestehen.

Die Ermittlung von α' erfolgt in derselben Weise, nachdem die Platte mit der zu messenden Verzögerung Δ im Azimut $\beta = \pi/4$ zwischen Polarisator und Analysator eingebracht wurde. Sind jetzt p'_1, p'_2, p'_3, p'_4 die Halbschatteneinstellungen, die man am Teilkreise der Kompensatorplatte bei einem einmaligen Herumdrehen derselben abliest, so ist

$$2\alpha' = \frac{\pi}{2} - (p'_2 - p'_1) = (p'_3 - p'_2) - \frac{\pi}{2} = \frac{\pi}{2} - (p'_4 - p'_3) = (p'_1 - p'_4) - \frac{\pi}{2}.$$

§ 3. Empfindlichkeit. Die Empfindlichkeit der Anordnung hängt unter sonst gleichen Umständen (d. h. bei gleicher Intensität der Beleuchtung, Schärfe der Trennungslinie der Halbschattenplatte usw.) ab von den Verzögerungen der Halbschatten- und Kompensatorplatte τ und φ , sowie von der Größe der zu messenden Verzögerung Δ ; eine einfache Rechnung¹⁾ ergibt, daß sie proportional dem Ausdruck

$$\frac{\varphi}{\tau + 2\Delta} \delta\alpha$$

wird, wobei $\delta\alpha$ die kleine Änderung von α bedeutet, die erforderlich ist, um bei der Drehung der Kompensatorplatte aus der Halbschatteneinstellung heraus eine eben merkbare Intensitätsänderung der beiden Gesichtsfeldhälften zu erzielen. Für die Empfindlichkeit ist also der Ausdruck

$$k = \frac{\varphi}{\tau + 2\Delta} \quad (6)$$

maßgebend; sie wird demnach, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, um so größer, je größer die Verzögerung φ der Kompensatorplatte, je kleiner die Verzögerung τ der Halbschattenplatte und je kleiner außerdem die zu messende Verzögerung Δ ist.

Am schärfsten lassen sich nach (6) die Halbschatteneinstellungen ausführen, wenn die Kompensatorplatte eine Viertelwellenlängenplatte für die benutzte Strahlung ist und wenn die Verzögerung der Halbschattenplatte möglichst klein gewählt wird; die Genauigkeit der Ein-

¹⁾ Vgl. z. B. O. Hebecker, l. c.

stellung kann in diesem Falle bis auf Bruchteile von Minuten erfolgen. Allerdings liegen dann die Winkel α und α' nahe beieinander, und man muß daher $\varphi < \pi/2$ wählen, falls sehr kleine Verzögerungen Δ zu messen sind. In allen Fällen ist aber die Verzögerung τ der Halbschattenplatte so klein zu wählen, als die Intensität der zur Verfügung stehenden Lichtquelle, sowie die individuelle Empfindlichkeit des Auges zulassen.

Kompensator- und Halbschattenplatte pflegte man bisher stets aus Glimmer herzustellen. Bergholm¹⁾ gibt an, daß er bei rotem Lichte die günstigsten Empfindlichkeitsverhältnisse erhalten habe, wenn die Verzögerung φ des Kompensatorglimmers etwa zwischen $\lambda/90$ und $\lambda/60$, die Verzögerung τ des Halbschattenglimmers zwischen $\lambda/360$ und $\lambda/150$ lag. Die Herstellung solcher schwach verzögernder Glimmerblättchen ist jedoch mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Es ist mir auch nach dem von Herrn Bergholm angegebenen Verfahren nicht gelungen, Glimmerblättchen von hinreichender Größe und gleichmäßiger Dicke herzustellen, welche die erforderliche geringe Verzögerung besaßen. Der Erfolg ist wohl nicht nur eine Frage der Geschicklichkeit, sondern auch des Materials, da ja verschiedene Glimmersorten nicht gleich gut spaltbar sind.

Übrigens ist die Herstellung einer Halbschattenplatte aus Glimmer für die meisten Untersuchungen nicht ausreichend. Da sich die Empfindlichkeit der Halbschattenplatte mit der Wellenlänge der Strahlung ändert, so bedarf man bei allen Messungen, die sich auf ein größeres Spektralbereich erstrecken, einer ganzen Anzahl von Halbschattenplatten; deren Verzögerungen müssen dann so gewählt sein, daß sie, mit ein und derselben Kompensatorplatte kombiniert, für die einzelnen Wellenlängen größte Empfindlichkeit liefern.

Der Herstellung solcher Sätze von Halbschattenplatten aus Glimmer stehen aber nicht nur die eben erwähnten technischen Schwierigkeiten im Wege, sondern auch der Umstand, daß sich die Empfindlichkeit bei gegebenen Plattendicken mit der Intensität der Strahlung ändert. Es war daher wünschenswert, die optischen Teile des Instruments so zu konstruieren, daß die Verzögerung der Halbschattenplatte beliebig klein gemacht und innerhalb eines beträchtlichen Bereichs stetig variiert werden kann. Zu dem Zwecke wurde die Halbschattenglimmerplatte durch ein Glasblättchen ersetzt und die gewünschte Doppelbrechung durch schwache Pressung erzeugt. Da die Pressungen innerhalb kleiner Grenzen in beliebiger Weise stetig geändert werden können, so gilt

¹⁾ C. Bergholm, l. c.

dasselbe auch für die dadurch erzielten Verzögerungen. Dieser Kunstgriff ist schon früher von Leiser¹⁾ benutzt worden, um das Koenigsbergersche Stauroskop²⁾ empfindlicher zu gestalten.

Eine variable Kompensatorplatte ist in den praktisch vorkommenden Fällen nicht erforderlich; denn da τ und Δ im Vergleich zu φ klein sind, so läßt sich die Empfindlichkeit, wie aus (6) folgt, durch Veränderung von τ innerhalb hinreichend weiter Grenzen variieren.

§ 4. Beschreibung der Neukonstruktion. Das Instrument ist so gebaut, daß es entweder in Verbindung mit einer optischen

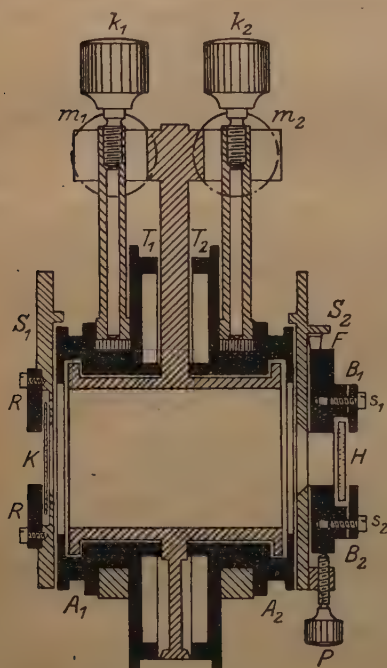


Fig. 2.

Bank oder mit einem Polarisationspektrometer benutzt werden kann. Es besteht im wesentlichen aus den beiden parallelen, coaxialen Teilkreisen T_1 , T_2 (Fig. 2); jeder derselben besitzt einen Nonius, an dem halbe Minuten noch abgelesen werden können. Die Grobeinstellung der Teilkreise erfolgt mit Hilfe des gekordelten Randes, die Feineinstellung geschieht nach Anziehen der Klemmen k_1 und k_2 mittels der Mikrometerschrauben m_1 und m_2 . Jeder Teilkreis trägt einen Ansatz A_1 bzw. A_2 mit Schwalbenschwanzführung zur Aufnahme der Halbschattenplatte bzw. Kompensatorplatte tragenden Schlitten S_1 und S_2 . Nachdem ein Schlitten eingeschoben ist, führt er also die Drehung seines Teilkreises mit aus.

¹⁾ Reiser, L., Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft Nr. 4, 1910.
²⁾ J. Koenigsberger, Zentralbl. f. Mineral. 1908, S. 729; 1909, S. 746.
³⁾ Die Kompensatorplatte wurde von der optischen Anstalt Dr. Steeg u. Reuter, Bad Homburg v. d. H., hergestellt.

Halbschattenplatte völlig ausreichend, um bei hinreichender Intensität der Strahlung z. B. noch Verzögerungen von etwa $\lambda = 5 \cdot 10^{-5} \lambda$ zu messen. K wird durch den abschraubbaren Ring R festgehalten; um Beschädigungen von K zu vermeiden, befindet sich zwischen R und K ein dünner Gummimembranring, der aber in Fig. 2 nicht gezeichnet ist.

Ebenso wie S_1 ist auch der die Eichplatte (vgl. § 1) tragende Schlitten gebaut, welcher mit S_1 leicht ausgewechselt werden kann. Als Eichplatte wird dem Instrument eine Glimmer- oder Quarzplatte beigegeben, deren Verzögerung für Strahlung des mittleren Spektralbereichs ungefähr $\lambda/4$ beträgt.

Der Schlitten S_2 (Fig. 2 u. 3) trägt die Halbschattenplatte, und diese besteht, wie schon bemerkt, aus einem schwach gepreßten Glasstreifen H , der nur das halbe Gesichtsfeld bedeckt. Er wird von den beiden Backen B_1, B_2 festgehalten, deren obere Hälften abgeschraubt werden können, was ein gegebenenfalls erforderliches Auswechseln und Neueinsetzen des Glasstreifens leicht ermöglicht. Die Backen sind in einer Schwalbenschwanzführung beweglich; die schwache Pressung erfolgt durch Anziehen der Mikrometerschraube P (von $1/4$ mm Ganghöhe), hierbei wird der Druck von der kleinen Stahlfeder F aufgefangen. Diese, sowie die beiden kleinen Stahlspiralen p_1, p_2 bringen die Backen nach Lösen der Schraube P wieder in die Anfangslage. Natürlich muß dafür gesorgt sein, daß eine Durchbiegung des Glasstreifens beim Anziehen der Schraube P vermieden wird. Dazu ist zunächst erforderlich, daß die Backen B_1, B_2 genügend weit übergreifen. Die festgeklemmten Ränder von H erhalten weiter zwecks Erzielung eines gleichförmigen Druckes 10 bis 12 Stanniolunterlagen, die sich zwischen H und den Backen B_1, B_2 befinden (in Fig. 2 nicht gezeichnet); das benutzte Stanniol muß glatt und möglichst dünn sein. Der freie Rand des Glasstreifens soll über den Rand der Backen hinausragen, wie dies aus Fig. 3 zu ersehen ist. Beim Neueinsetzen eines Glasstreifens ist in folgender Weise zu verfahren: Nach Lösen der Schrauben s_1, s_2 (Fig. 3) und Entfernen der oberen Backenhälften wird der Glasstreifen, dessen einzuklemmende Ränder mit den Stanniolunterlagen versehen werden, bei gelöster Schraube P und möglichst weit auseinandergezogenen Backen B_1, B_2 eingesetzt; hierauf ist P vorsichtig anzuziehen, und wenn die Ränder des Glasstreifens von den Backen eben berührt werden, setzt man die oberen Backenhälften

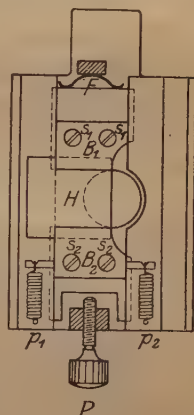


Fig. 3.

wieder auf und zieht die Schrauben s_1 , s_2 möglichst fest an. Unter sorgfältiger Berücksichtigung dieser Vorsichtsmaßnahmen läßt sich eine Durchbiegung des Glasstreifens bei den geringen hier vorkommenden Drucken unschwer vermeiden. Eine etwa eingetretene Durchbiegung macht sich sofort dadurch kenntlich, daß die Teile des Gesichtsfeldes bei „Halbschattenstellung“ nicht gleichmäßig dunkel sind, sowie daß die für die verschiedenen Halbschattenstellungen geltende Beziehung (5) nicht erfüllt ist.

Der Glasstreifen ist ein spannungsfreies Mikroskopierdeckgläschen von 12 mm Breite, 15 mm Länge und etwa 0,1 mm Dicke; um die Trennungslinie bei Halbschattenstellung möglichst verschwinden zu lassen, ist der das Gesichtsfeld teilende Rand scharfkantig abgeschliffen und poliert. Die Beobachtung der Trennungslinie erfolgt — je nachdem das Instrument in Verbindung mit einer optischen Bank oder einem Spektrometer benutzt wird — mit einem kleinen astronomischen Fernrohr oder mit dem Beobachtungsfernrohr des Spektrometers. Der Teilkreis, mit dem der Schlitten S_2 verbunden ist, findet nur Verwendung, um die Halbschattenplatte in das richtige Azimut ($\pi/4$) zu bringen; ist dies einmal geschehen, so wird er nicht mehr benutzt.

Hat man der Halbschattenplatte durch Anziehen der Schraube P eine der Farbe der benutzten Strahlung, der Größe der zu messenden Verzögerung Δ , der Intensität der Lichtquelle und der individuellen Empfindlichkeit des Auges entsprechende Verzögerung τ erteilt, so darf diese natürlich während einer Messung nicht mehr geändert werden. Bei Nichtgebrauch des Instruments ist die Schraube P stets zu lösen.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß es prinzipiell gleichgültig ist, in welcher Reihenfolge Kompensatorplatte und Halbschattenplatte zwischen Polarisator und Analysator gebracht werden; es empfiehlt sich aber aus praktischen Gründen, die Halbschattenplatte möglichst nahe an den Analysator zu bringen, so daß dann das zu messende doppelbrechende Medium seine Lage zwischen Polarisator und Kompensatorplatte hat.

Das Instrument wird in der hier beschriebenen Ausführung von den optisch-mechanischen Werkstätten Fr. Schmidt u. Haensch in Berlin geliefert.

Münster i. W., Physikalisches Institut der Universität, Juli 1921.

Zur Theorie der Dielektrizitätskonstante zweiatomiger Dipolgase.

Von **W. Pauli jr.** in München.

(Eingegangen am 30. Juli 1921.)

1. In einer früheren Arbeit¹⁾ konnten wir zeigen, daß in der Langevinschen Formel für die Suszeptibilität κ von paramagnetischen Substanzen:

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kT} N \quad (1)$$

(μ = magnetisches Moment pro Molekül bzw. Atom, T = absolute Temperatur, N = Zahl der Moleküle pro cm^3 der Substanz) bei quantentheoretischer Behandlung der Faktor $\frac{1}{3}$ durch einen anderen zu ersetzen ist. Nun existiert, wie Debye gezeigt hat, zur Formel (1) ein vollständiges Analogon auf elektrischem Gebiet bei solchen Substanzen, deren Moleküle von Haus aus, d. h. auch bei Abwesenheit von äußeren elektrischen Feldern, elektrische Dipole sind. Ist μ jetzt das elektrische Moment eines solchen Dipolmoleküls, so ist die Dielektrizitätskonstante ε der Substanz nach Debye bestimmt durch

$$\frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3} \frac{\mu^2}{kT} N. \quad (2)$$

An Stelle von κ tritt hier die „Refraktionsgröße“ $\frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$, weil ε im Gegensatz zur magnetischen Permeabilität $1 + 4\pi\kappa$ von 1 beträchtlich verschieden ist und die Wechselwirkung zwischen den Molekülen hier nicht mehr vernachlässigt werden kann; es ist dabei Isotropie des Mediums vorausgesetzt. Ferner ist in (2) auf der rechten Seite noch ein von der Temperatur unabhängiger Term hinzuzudenken, der von der gewöhnlichen Verschiebung der Elektronen des Moleküls herrührt; wir lassen ihn der Übersichtlichkeit halber hier und im folgenden fort. Es erhebt sich nun die Frage, ob die Quantentheorie auch im elektrischen Fall [Formel (2)] statt $\frac{1}{3}$ einen anderen Zahlenfaktor fordert. Wir wollen im folgenden zeigen, daß dies in der Tat der Fall ist und auf welche Weise eine experimentelle Entscheidung zwischen der quantentheoretischen und der klassischen Formel wird getroffen werden können.

¹⁾ Phys. ZS. **21**, 615, 1920.

2. Die „Refraktionsgröße“ (2) bestimmt sich aus dem mittleren elektrischen Moment P pro Volumeinheit, welches die Substanz unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes von der Stärke F annimmt, gemäß

$$P = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} F. \quad (3)$$

Bedeutet ferner ϑ den Winkel der Dipolachse mit der Richtung von F , so ist hierin

$$P = N \mu \overline{\cos \vartheta}. \quad (4)$$

Der doppelte Querstrich deutet die Mittelung über alle Moleküle in der Volumeinheit an (zum Unterschied von dem später einzuführenden Mittelwert $\overline{\cos \vartheta}$). Vom Anteil der Verschiebungselektronen ist wieder abgesehen. Ist kein äußeres Feld vorhanden, so sind alle Richtungen gleich wahrscheinlich und $\cos \vartheta$ sowie P verschwinden. Das Feld bewirkt jedoch eine Bevorzugung der positiven Werte von $\cos \vartheta$ und ein mit F gleichgerichtetes P .

Es kommt also für die Bestimmung von P auf das Verteilungsgesetz für den Winkel ϑ an. Dieses ist nach der klassischen Theorie das Maxwellsche. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Winkel ϑ zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, ist

$$w(\vartheta) d\vartheta = \frac{e^{+\frac{\mu F}{kT} \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi e^{+\frac{\mu F}{kT} \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta} \quad (5)$$

und somit

$$\overline{\cos \vartheta} = \frac{\int_0^\pi e^{+\frac{\mu F}{kT} \cos \vartheta} \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi e^{+\frac{\mu F}{kT} \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta}, \quad (6)$$

woraus durch Entwicklung der Exponentialfunktion nach Potenzen der kleinen Größe $\frac{\mu F}{kT}$ die Formel (2) mit dem Faktor $\frac{1}{3}$ in bekannter Weise folgt.

3. Die Frage nach der Abänderung des Maxwellschen Verteilungsgesetzes (5) in der Quantentheorie erfordert zunächst eine genauere Untersuchung, wie in der klassischen Theorie dieses Verteilungsgesetz zustande kommt. Der Winkel ϑ ändert sich nämlich nicht nur infolge der Zusammenstöße der Moleküle, sondern auch infolge der Wärmerotation.

Denken wir uns speziell ein zweiatomiges Dipolmolekül. Dieses kann einfach durch eine starre Hantel dargestellt werden¹⁾ und die zugehörige Hamiltonsche Funktion lautet bekanntlich

$$H = \frac{1}{2A} \left(p_{\vartheta}^2 + \frac{p_{\varphi}^2}{\sin^2 \vartheta} \right) - \mu F \cos \vartheta. \quad (7)$$

Hierin bedeutet A das Trägheitsmoment der Hantel und ϑ, φ die um die Achse des äußeren Feldes gezählten räumlichen Polarkoordinaten des positiven Dipolendes. Das mechanische Problem ist völlig identisch mit dem des sphärischen Pendels. Die Koordinate φ ist zyklisch, die kanonisch konjugierte Variable p_{φ} , die gleich der zum äußeren Feld parallelen Komponente des Impulsmomentes ist, also zeitlich konstant. Im Hinblick auf die spätere quantentheoretische Behandlung charakterisieren wir jede mechanisch mögliche Bewegung durch die Phasenintegrale

$$\oint p_{\vartheta} d\vartheta \quad \text{und} \quad \int_0^{2\pi} p_{\varphi} d\varphi = 2\pi p_{\varphi},$$

oder besser durch die Summe

$$K = \oint p_{\vartheta} d\vartheta + \int_0^{2\pi} p_{\varphi} d\varphi \quad (8)$$

und

$$J = \int_0^{2\pi} p_{\varphi} d\varphi = 2\pi p_{\varphi}. \quad (9)$$

Es ist zweckmäßig, J positive und negative Werte annehmen zu lassen je nach dem Vorzeichen von p_{φ} ; ferner ist zu beachten, daß definitionsgemäß stets

$$|J| < K \quad (9a)$$

sein muß.

Im kräftefreien Fall ($F = 0$) ist die allgemeinste Bewegung eine Rotation der Hantel mit konstanter Richtung und Größe der Winkelgeschwindigkeit, K bedeutet hier das mit 2π multiplizierte

¹⁾ Eine notwendige Voraussetzung für eine solche Darstellung ist, daß die Moleküle keinen Drall besitzen. Bei den hier betrachteten heteropolaren Gasen ist diese Voraussetzung erfüllt. Es ist aber völlig unzulässig, sie auch bei der Berechnung des Paramagnetismus von Gasmolekülen zu machen, weil magnetisches Moment und mechanisches Impulsmoment untrennbar verknüpft sind. Ist ein Drall ausschließlich um die Verbindungslinie der Kerne vorhanden, so läßt sich die Rechnung leicht durchführen. Sie führt jedoch bloß zu dem Ergebnis, daß dieser Fall bei den paramagnetischen Gasen in Wirklichkeit nicht vorliegt. Wir haben dies bereits in der in Anm. 1, S. 319 zitierten Arbeit bemerkt.

gesamte Impulsmoment, der Winkel α der Normale auf die Rotations-ebene mit der Koordinatenachse $\vartheta = 0$ bestimmt sich aus

$$\cos \alpha = \frac{J}{K} \quad (10)$$

und die Energie aus

$$W_0 = \frac{K^2}{8\pi^2 A}. \quad (11)$$

Bei Vorhandensein des äußeren Feldes sind die beiden Grenzfälle besonders einfach, wo der Dipol mit kleiner Amplitude um die Gleichgewichtslage pendelt ($W \ll \mu F$) und der andere, wo die Rotationsbewegung desselben nur schwach gestört ist ($W \gg \mu F$). W ist hierin die Energiekonstante.

4. Nun können wir angeben, wie nach der klassischen Theorie das mittlere Moment P der Dipole im elektrischen Feld F zustande kommt. Einer jeden mechanischen Bewegungsmöglichkeit des Dipolmoleküls entspricht ein bestimmter zeitlicher Mittelwert des $\cos \vartheta$, den wir jetzt $\overline{\cos \vartheta}$ nennen zum Unterschied vom früher eingeführten Mittelwert $\overline{\cos \vartheta}$. Sind w_1, w_2 die zu K, J kanonisch konjugierten Winkelvariablen, so findet man ersteren bekanntlich nach der Regel

$$\overline{\cos \vartheta} = \iint \cos \vartheta \, dw_1 \, dw_2. \quad (12)$$

In unserem Falle kann auch direkt aus dem Energiesatz

$$W = \frac{1}{2} A \dot{\vartheta}^2 + \frac{J^2}{8\pi^2 A} \frac{1}{\sin^2 \vartheta} - \mu F \cos \vartheta$$

gemäß

$$dt = 2\pi A \cdot \frac{d\vartheta}{\sqrt{8\pi^2 A W - \frac{J^2}{\sin^2 \vartheta} + 8\pi^2 A \mu F \cos \vartheta}}$$

geschlossen werden

$$\overline{\cos \vartheta} = \frac{\oint \frac{\cos \vartheta \, d\vartheta}{\sqrt{8\pi^2 A W - \frac{J^2}{\sin^2 \vartheta} + 8\pi^2 A \mu F \cos \vartheta}}}{\oint \frac{d\vartheta}{\sqrt{8\pi^2 A W - \frac{J^2}{\sin^2 \vartheta} + 8\pi^2 A \mu F \cos \vartheta}}}. \quad (13)$$

Die Integration ist hierin zwischen den Nullpunkten des Nenners hin und zurück zu erstrecken. Bei Abwesenheit des äußeren Feldes ($F=0$) verschwindet übrigens $\overline{\cos \vartheta}$ abgesehen vom Sonderfall der vollständigen Ruhe des Moleküls, wie auch geometrisch unmittelbar einzusehen ist.

Infolge der Zusammenstöße der Moleküle werden nun die verschiedenen Bewegungsmöglichkeiten („Bahnen“) ineinander übergeführt,

und zwar gilt nach der klassischen Theorie für die Wahrscheinlichkeit des Vorkommens einer Bahn mit den bis auf den Spielraum dK, dJ bestimmten Werten K, J der Phasenintegrale wieder das Maxwell'sche Gesetz

$$w(K, J) dK dJ = \frac{e^{-\frac{W}{kT}} dK dJ}{\int_0^{\infty} \int_{-K}^{+K} e^{-\frac{W}{kT}} dK dJ}. \quad (14)$$

Die Energie W ist hierin als Funktion von K, J zu denken. Daraus folgt für den Mittelwert $\overline{\cos \vartheta}$ der Ausdruck

$$\overline{\cos \vartheta} = \frac{\int_0^{\infty} \int_{-K}^{+K} \cos \vartheta e^{-\frac{W}{kT}} dK dJ}{\int_0^{\infty} \int_{-K}^{+K} e^{-\frac{W}{kT}} dK dJ}. \quad (15)$$

Wir zeigen zunächst, daß (6) eine Folge von (15) ist, wenn, wie bisher stets angenommen wurde, J und K kontinuierlich veränderlich sind. Setzen wir für $\overline{\cos \vartheta}$ den Ausdruck (12) ein, und führen wir dann $p_{\vartheta}, p_{\varphi}, \vartheta, \varphi$ statt K, J, w_1, w_2 als Integrationsvariable ein, so folgt zunächst wegen

$$dp_{\vartheta} dp_{\varphi} d\vartheta d\varphi = dK dJ dw_1 dw_2: \\ \overline{\cos \vartheta} = \frac{\iiint \cos \vartheta e^{-\frac{H}{kT}} dp_{\vartheta} dp_{\varphi} d\vartheta}{\iiint e^{-\frac{H}{kT}} dp_{\vartheta} dp_{\varphi} d\vartheta}, \quad (16)$$

worin die Hamiltonsche Funktion H durch (7) gegeben ist. Führen

wir endlich $\pi = \frac{p_{\varphi}}{\sin \vartheta}$ statt p_{φ} als Integrationsvariable ein, so lassen

sich die dreifachen Integrale in (16) in ein Produkt von drei einfachen Integralen zerlegen. Die ersten beiden Faktoren, welche die kinetische Energie in der e -Potenz enthalten, sind in Zähler und Nenner gemeinsam und fallen weg und es bleibt genau (6) stehen.

Der Ausdruck (16) sagt jedoch mehr aus als der Ausdruck (6), indem er gestattet, den Anteil der einzelnen Bewegungsmöglichkeiten am Mittelwert $\overline{\cos \vartheta}$ gesondert anzugeben. Wir wollen hier den Fall $W \gg \mu F$ (schwach gestörte Rotation), der für die quantentheoretische

Behandlung von besonderer Wichtigkeit ist, noch näher diskutieren. Man kann hier den Einfluß des äußeren Feldes F als kleine Störung behandeln. Da, wie bereits erwähnt wurde, im ungestörten Fall der Mittelwert $\overline{\cos \vartheta}$ verschwindet, weicht W gemäß der Adiabatenhypothese zufolge von (7) nur um Größen zweiter Ordnung (quadratisch in F) von seinem Ausgangswert (11) ab; dieser kann also beibehalten werden. Entwickelt man die Integrale in (13) nach der Feldstärke F , so ergibt sich weiter durch Integration in der komplexen Ebene nach bekannten Methoden

$$\overline{\cos \vartheta} = \frac{4\pi^2 \mu F A}{K^2} \left(\frac{3}{2} \frac{J^2}{K^2} - \frac{1}{2} \right), \quad (17)$$

wie u. a. auch von Hettner¹⁾ hergeleitet wurde. Wir erinnern daran, daß nach (10) $J/K = \cos \alpha$ ist. Summieren wir nun über die Anteile der Bahnen gleicher Rotationsenergie, aber verschiedener Orientierung, was der Integration über J bei gegebenem K entspricht, so erhält man in Summa Null, da $\overline{\cos^2 \alpha} = \frac{1}{3}$ ist. Dieses Ergebnis ist sehr merkwürdig, da bei normalen Temperaturen für die mittlere Energie der Wärmerotation und die überwiegende Mehrzahl der Moleküle die Voraussetzung $W \gg \mu F$ erfüllt ist. Wir können also das Ergebnis unserer Diskussion dahin zusammenfassen: Nach der klassischen Theorie wird die ganze elektrische Polarisierung allein von den verhältnismäßig wenigen Molekülen hervorgerufen, die kleine Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage vollführen. Die Hauptmenge der Moleküle, die wirkliche Rotationen ausführen, liefert keinen merklichen Anteil zu derselben²⁾.

5. Wir sind nun genügend vorbereitet, um die quantentheoretische Behandlung des Problems durchführen zu können. Die Phasengintegrale K, J können hier nur die diskreten Werte annehmen

$$K = mh, \quad J = nh, \quad (|n| < m), \quad (18)$$

denen „im Limes $F = 0$ “ die Werte

$$\cos \alpha = \frac{n}{m} \quad (19)$$

und

$$W_0 = \frac{h^2}{8\pi^2 A} m^2 \quad (20)$$

¹⁾ G. Hettner, ZS. f. Phys. **2**, 349, 1920.

²⁾ Dieser Umstand wurde schon von W. Alexandrow, Phys. ZS. **22**, 258, 1921 hervorgehoben. Dieser Autor geht davon aus, daß es notwendig sei, in (6) auch die kinetische Energie in der Exponentialfunktion beizubehalten. Wie wir gesehen haben, hat dies jedoch auf das Endresultat keinen Einfluß.

für die Neigungen der Rotationsebene und der Energie entsprechen. Ferner sind nach Bohr die Quantenzustände $m = 0$ (Ruhe) und $n = 0$ (Rotationsebene parallel zum Feld) verboten:

$$m \neq 0, \quad n \neq 0. \quad (21)$$

Es ist leicht zu sehen und wurde bereits mehrfach erörtert¹⁾, daß bei gewöhnlichen Temperaturen bereits für die einquantige Rotation ($m = 1$) $W \gg \mu F$ ist. Quantenzustände, bei denen der Dipol Schwingungen um seine Gleichgewichtslage vollführt, gibt es somit überhaupt nicht (der Ruhezustand ist ja überdies verboten). Es sind also überhaupt nur solche Bahnen vorhanden, die nach der klassischen Theorie keinen merklichen Anteil zur elektrischen Polarisierung beisteuern. Der Mechanismus, nach welchem diese nach der Quantentheorie zustande kommt, ist also ein ganz anderer als der, welchen die klassische Theorie liefert, und es ist nicht verwunderlich, wenn erstere einen von $\frac{1}{3}$ wesentlich verschiedenen Zahlenfaktor ergibt.

Den gesuchten Mittelwert $\overline{\cos \vartheta}$ erhalten wir, indem wir in (15) die Integrale durch Summen ersetzen:

$$\overline{\cos \vartheta} = \frac{\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=\pm 1}^{\pm m} \overline{\cos \vartheta} e^{-\frac{W}{kT}}}{\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=\pm 1}^{\pm m} e^{-\frac{W}{kT}}}. \quad (22)$$

Der Übergang zu (16) und (6), den wir früher ausgeführt haben, ist jetzt nicht mehr möglich. Dem entspricht es, daß in der Quantentheorie der Zahlenfaktor in der Endformel für die Polarisierung vom speziellen Modell abhängt und wir uns hier auf zweiatomige Gase beschränken müssen, während in der klassischen Theorie das Maxwell'sche Verteilungsgesetz (6) und somit auch der Zahlenfaktor $\frac{1}{3}$ allgemein gilt.

Bei der Auswertung der Summen in (22)²⁾ können wir, da die Ungleichung $W \gg \mu F$ jetzt durchweg zu Recht besteht, für W und $\overline{\cos \vartheta}$ die Ausdrücke (11) und (17) einsetzen, in denen noch gemäß

¹⁾ Vgl. z. B. G. Hettner, l. c., Anm. 1, S. 324.

²⁾ Die hierzu erforderlichen Rechnungen sind vollständig in der Arbeit von A. Smekal, Ann. d. Phys. 57, 376, 1918 enthalten. Smekal verfolgt jedoch einen ganz anderen Zweck als wir: er will die Abweichung vom Curie'schen Gesetz untersuchen, welche paramagnetische Substanzen im festen Aggregatzustand bei tiefen Temperaturen zeigen, auf den Zahlenfaktor des Curie'schen Gesetzes bei gewöhnlichen Temperaturen kommt es ihm nicht wesentlich an. Diese Anwendung der Theorie kann heute, wie vielfach betont wurde, nicht aufrecht erhalten werden, da die Atome im festen Zustand nicht frei drehbar sind. Die Smekal'schen Formeln dürfen auch nicht auf paramagnetische Gase angewendet werden, weil der Drall hier nicht vernachlässigt werden darf. (Vgl. Fußnote 1, S. 321.)

(18) die Phasenintegrale durch die Quantenzahlen zu ersetzen sind. Es ergibt sich auf diese Weise

$$\overline{\overline{\cos \vartheta}} = \frac{\mu F}{k T} \frac{1}{2\sigma} \frac{\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=\pm 1}^{\pm m} \frac{1}{m^2} \left(\frac{3}{2} \frac{n^2}{m^2} - \frac{1}{2} \right) e^{-\sigma m^2}}{\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=\pm 1}^{\pm m} e^{-\sigma m^2}}. \quad (23)$$

Hierin bedeutet die Abkürzung σ :

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 A k T} = \frac{\Theta}{T}. \quad (24)$$

Θ ist die für den Quantenabfall der spezifischen Wärme der Rotationsfreiheitsgrade charakteristische Temperatur. Sie ist bei allen Gasen außer bei Wasserstoff, der für uns nicht in Frage kommt, da er nicht heteropolar ist, von der Größenordnung 10° absolut. σ kann also bei gewöhnlichen Temperaturen als sehr kleine Größe betrachtet werden. Die Summationen über n lassen sich zunächst leicht ausführen. Im Gegensatz zur entsprechenden Berechnung in der klassischen Theorie, die wir früher ausgeführt haben, verschwindet der Zähler jetzt nicht, da der Mittelwert von $\cos^2 \alpha = \frac{n^2}{m^2}$ bei gegebenem m jetzt nicht mehr $\frac{1}{3}$ ist. Man erhält vielmehr

$$\overline{\overline{\cos \vartheta}} = \frac{\mu F}{k T} \frac{1}{2\sigma} \frac{\sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} \left[\frac{(m+1)(2m+1)}{4m} - \frac{m}{2} \right] e^{-\sigma m^2}}{\sum_{m=1}^{\infty} m e^{-\sigma m^2}}$$

oder

$$\overline{\overline{\cos \vartheta}} = \frac{\mu F}{k T} \frac{1}{2\sigma} \frac{\sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{3}{4} \frac{1}{m^2} + \frac{1}{4} \frac{1}{m^3} \right) e^{-\sigma m^2}}{\sum_{m=1}^{\infty} m e^{-\sigma m^2}}. \quad (25)$$

Da σ klein ist, kann mit ausreichender Näherung im Zähler einfach $\sigma = 0$ gesetzt und die Summe des Nenners durch ein Integral ersetzt werden¹⁾:

$$\begin{aligned} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} e^{-\sigma m^2} &\sim \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^2} = \frac{\pi^2}{6} = 1,6449, \\ \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^3} e^{-\sigma m^2} &\sim \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m^3} = 1,2021^2), \\ \sum_{m=1}^{\infty} m e^{-\sigma m^2} &\sim \int_0^{\infty} m e^{-\sigma m^2} dm = \frac{1}{2\sigma}. \end{aligned}$$

¹⁾ Es bietet keine Schwierigkeiten, die Näherung weiterzutreiben und eine asymptotische Entwicklung aller vorkommenden Reihen nach der Größe σ anzugeben. Die weiteren Glieder kommen nur bei sehr tiefen Temperaturen in Frage.

²⁾ Der Zahlenwert dieser Reihe findet sich bei Euler, Institutiones Calculi differentialis, Ausgabe von Kowalewski, S. 349, Leipzig 1913.

Setzt man diese Werte in (25) ein, so kommt

$$\overline{\cos \vartheta} = 1,5367 \frac{\mu F}{k T}, \quad (26)$$

woraus mit Rücksicht auf (3) und (4)

$$\frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = 1,5367 \frac{\mu^2}{k T} N \quad (27)$$

folgt. Der Unterschied des Zahlenfaktors von $\frac{1}{3}$ ist beträchtlich. Bezeichnet man mit μ_{kl} das nach der klassischen Formel (2), mit μ_{qu} das nach der quantentheoretischen Formel (27) aus der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante berechnete elektrische Dipolmoment, so ist

$$\mu_{kl} = 2,1471 \mu_{qu}. \quad (28)$$

Das klassisch gerechnete Moment ist viel zu groß.

6. Eine Möglichkeit, experimentell zwischen den beiden Formeln zu entscheiden, liegt vor, wenn das Dipolmoment μ der Substanz anderswoher bekannt ist. Dies ist bei den Halogenwasserstoffen der Fall, wo der Kernabstand aus den ultraroten Spektren genau entnommen werden kann¹⁾. Dieser Kernabstand ist zwar wegen der Deformation der Elektronenbahnen des Halogenatoms, die vom Felde des Wasserstoffkernes hervorgerufen wird, nicht ganz identisch mit der Dipollänge, doch ist leicht einzusehen, daß diese Deformation immer eine Verkleinerung des Dipolmomentes bewirkt. Liefert also die klassische Formel für die Dielektrizitätskonstante eine Dipollänge, die größer ist als der aus den ultraroten Spektren entnommene Kernabstand, so ist sie zu verwerfen. Leider ist die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Halogenwasserstoffe bisher nicht gemessen worden. Es wäre sehr zu wünschen, daß diese Messungen, die keine besonderen Schwierigkeiten bereiten dürften, bald ausgeführt würden.

Zusammenfassung. Ebenso wie bei der Langevinschen Formel für den Paramagnetismus fordert die Quantentheorie auch bei der analogen Debyeschen Formel für die Dielektrizitätskonstante von Substanzen mit Dipolmolekülen einen von $\frac{1}{3}$ verschiedenen Zahlenfaktor. Für zweiatomige Dipolmoleküle wird dieser Zahlenfaktor berechnet. Eine experimentelle Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Halogenwasserstoffe würde eine Entscheidung zwischen der klassischen und der quantentheoretischen Formel ermöglichen.

München, Institut für theoretische Physik.

¹⁾ Vgl. die Tabelle bei A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920.

Über Versuche mit kurzen ungedämpften elektrischen Wellen.

Von F. Holborn in Berlin.

(Mitteilung aus dem Telegraphentechnischen Reichsamt.)

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1921.)

Kontinuierliche Schwingungen, die durch Glühkathodenröhren erregt werden, zeichnen sich durch große Konstanz ihrer Frequenz und Amplitude aus und finden deshalb vorteilhaft Verwendung bei elektrischen und akustischen Messungen. Die untere Grenze für die erreichbaren Wellenlängen liegt bei diesen Röhren mit reiner Elektronenentladung tiefer als bei gasgefüllten Röhren, da Verzögerungserscheinungen durch Entstehung von Gasionen nicht auftreten können. Die Schwierigkeit für die Herstellung solcher Wellen liegt hier jedoch einmal in der Selbstinduktion der unvermeidlichen Zuleitungen zur Anoden- und zur Heizbatterie, sowie in der durch diese Batterien bedingten Kapazität der Anordnung, zweitens in der Kapazität der Röhre selbst zwischen Glühdraht, Gitter und Anode. Diese Teilkapazitäten betragen bei den kleinsten gebräuchlichen Senderöhren von Siemens u. Halske und der A. E. G. etwa 10 bis 15 μF .

Aus diesen kleinen Kondensatoren lassen sich in Verbindung mit den für den Betrieb der Röhre nötigen Zuleitungen Schwingungskreise zusammensetzen, deren Eigenwelle etwa zwischen 4 und 10 m liegt. Bei besonders sorgfältiger Anordnung gelingt es, je nach der Größe des benutzten Rohres Schwingungen bis etwa 3 m Wellenlänge herzustellen.

Derartige Anordnungen haben zuerst White¹⁾ und van der Pol²⁾ beschrieben. Bei diesen hohen Frequenzen ist eine äußere Rückkopplung zwischen dem Anoden- und dem Gitterkreise der Röhre nicht erforderlich. Es genügt vielmehr bereits die kapazitive Kopplung beider Kreise innerhalb der Röhre, um das System anschwingen zu lassen.

Für die Selbstinduktion eines mit Röhren erregten Schwingungskreises gibt es bekanntlich bei vorgegebener Rückkopplung, Röhrenkonstanten (Durchgriff und Steilheit), Widerstand und Kapazität des Schwingungskreises eine Grenze, unterhalb derer die Röhre in dem Kreise keine ungedämpften Schwingungen mehr unterhalten kann.

¹⁾ W. White, General Electric Review 1916, S. 751.

²⁾ B. van der Pol, Phil. Mag. 38, 90, 1919.

Um auf diese Art noch kürzere Wellen zu erzeugen, kann man nur die Kapazität des Schwingungskreises verkleinern, und zwar dadurch, daß man in Reihe mit der Kapazität zwischen Anode und Heizdraht eine zweite von etwa gleicher Größe in den Schwingungskreis einfügt. Damit diese Kapazität den Elektronengleichstrom durch die Röhre nicht blockiert, wird sie zweckmäßig parallel zur Anodenbatterie geschaltet, von der die hochfrequenten Ströme durch geeignete Drosseln ferngehalten werden. Auf diese Weise erhält man kürzere Wellen, aber auch erheblich kleinere Leistungen. Anordnungen dieser Art geben Goutton und Touly¹⁾ und Southworth²⁾ an.

Allen bis jetzt bekannten Verfahren ist gemeinsam, daß die Zuleitungen zur Anode und zum Gitter mitschwingen und die Frequenz der Schwingungen wesentlich bestimmen. Dadurch ist sie nicht immer genau reproduzierbar und bleibt von allerlei Veränderungen durch äußere Störungen abhängig.

Im folgenden soll ein Verfahren beschrieben werden, bei dem die Zuleitungen lediglich die erforderlichen Gleichspannungen an die Anode und das Gitter herankommen, aber keine Wechselspannungen oder -ströme führen, also auch die Frequenz nicht beeinflussen können. Gleichzeitig

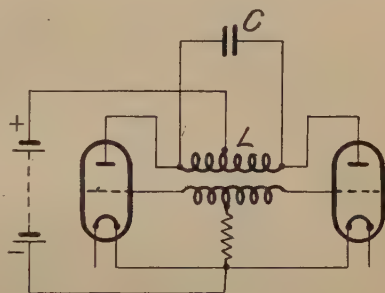


Fig. 1.

wird die Leistung durch die Verwendung zweier Röhren verdoppelt. Es wurden zu den Versuchen stets Senderöhren der A. E. G. und der Firma Siemens u. Halske (Type R. S. 5 und R. S. 5 C II) benutzt. Die Anordnung ist ähnlich der von Eccles und Jordan³⁾ für die drahtlose Telegraphie angegebenen. Die einfachste Ausführungsform dieser Schaltung zeigt Fig. 1. Die Anoden der Röhren sind sowohl durch die Spule L als auch über den Kondensator C miteinander verbunden. Die Gleichspannung wird in der Mitte von L zugeführt. Die Gitter sind durch eine Spule verbunden, deren Mitte über einen hohen Widerstand (zweckmäßig einen Silitstab von 1000 bis 4000 Ohm) an die Glühfäden gelegt ist. Dort liegt auch der negative Pol der Anodenbatterie an. Bei völliger

¹⁾ Goutton und Touly, C. R. 168, 271, 1919.

²⁾ Southworth, Radio Rev. 1, 577, 1919.

³⁾ Eccles und Jordan, Electrician 88, 299, 1919.

Symmetrie der Anordnung liegen, in den Spulenmitten Knoten der Wechselspannung; daher fließen in den Batterie- und Gitterleitungen keine Wechselströme. Die Röhren arbeiten im Gegentakt, zwischen den Anoden und ebenfalls zwischen den Gittern treten um 180° phasenverschobene Spannungen auf.

Für Frequenzen oberhalb 10^7 sec^{-1} erwies sich bei meinen Versuchen am zweckmäßigsten die in Fig. 2 wiedergegebene Schaltung. Anoden- und Gitterkreis enthalten je einen Drehkondensator und sind nur durch die gemeinsamen Kapazitäten in den Röhren miteinander gekoppelt. Es ist dabei vorteilhaft, dem Gitterkreis große Selbstinduktion und kleine Kapazität, dem Anodenkreis große Kapazität und als Selbstinduktion einen einfachen Draht ring zu geben. Bei ge-

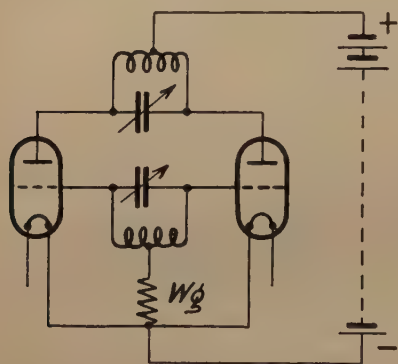


Fig. 2.

eigneter Abstimmung beider Kreise setzen bereits bei einer Anodenspannung von 180 Volt Schwingungen ein. Diese Anordnung fand ich bis zu Wellenlängen von 7 m herab brauchbar. Bei 500 Volt Anodenspannung und einem Anodengleichstrom von 100 m-Amp. floß durch den Anodenkondensator ein Strom von 4 Amp. bei einer Wellenlänge von 20 m.

Ersetzt man nun die Anoden- und die Gitterspule je durch ein Drahtrechteck und läßt die Drehkondensatoren weg, so ergibt sich auch ein schwingungsfähiges System mit verteilter Selbstinduktion und Kapazität, das außerdem die Kapazitäten zwischen Anoden und Fäden einerseits und zwischen Gittern und Fäden andererseits enthält. Diese Kapazitäten liegen in den Schwingungskreisen in Reihe, so daß die Eigenfrequenz im Verhältnis $\frac{1}{\sqrt{2}}$ verkleinert wird. Die neue An-

ordnung ist in Fig. 3 dargestellt. An den Anoden und an den Gittern liegt je eine Paralleldrahtleitung, auf der durch verschiebbare Brücken beliebige Drahtlängen abgegriffen werden können. Die Gitter erhalten zweckmäßig eine positive Vorspannung von 10 bis 25 Volt, um das Anschwingen zu erleichtern. Die Gleichspannungen werden den Brückenmitten zugeführt. Mit diesem System lassen sich die Wellenlängen von 8 m bis 3,5 m herstellen. Längere Wellen auf diese Art zu er-

zeugen, empfiehlt sich nicht, weil die Leitungen dann länger als 1 m sein müssen und infolge der großen Selbstinduktion und kleinen Kapazität der Schwingungskreise Oberwellen entstehen können. Man arbeitet mit Anodenspannungen von 200 bis 500 Volt. Für Wellen bis zu 5 m abwärts genügen bereits 200 Volt. Die Leistung, die dem System entzogen werden kann, beträgt 1,5 bis 2 Watt für Wellenlängen zwischen 8 und 4,5 m.

Die Stromverteilung längs der Leitungen läßt sich zweckmäßig mit einem induktiv gekoppelten Drahting von etwa 5 cm Durchmesser, in den ein 4 Volt-Lämpchen eingefügt ist, nachweisen, die Spannungs-

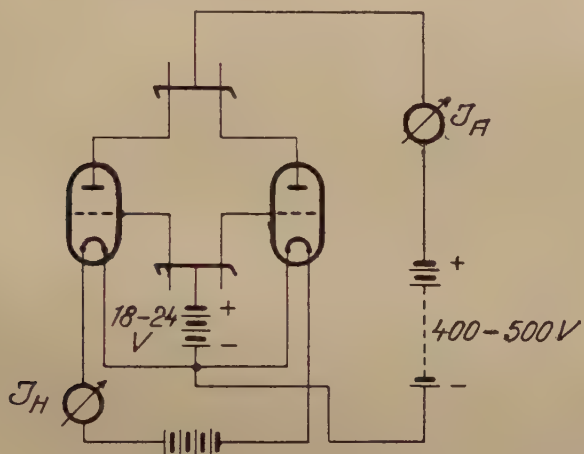


Fig. 3.

verteilung mit einer Neonröhre. Die Lampe brennt am hellsten, wenn man den Drahting in die Nähe der Anodenbrücke bringt. Die Spannung hat hier einen Knoten. Berühren der Brücke mit der Hand oder Anlegen eines Drahtes stört den Schwingungsvorgang nicht. Dagegen erreicht die Spannung an den Anoden ihren größten Wert. An dieser Stelle leuchtet die Neonröhre am hellsten auf. Berührt man die Anoden, so erlischt die Schwingung.

Bei der in Fig. 2 gezeichneten Schaltung traten Schwingungen nur bei einer bestimmten Abstimmung zwischen dem Anoden- und dem Gitterkreis auf. Bei der Schaltung von Fig. 3 ist die Abstimmung infolge der stärkeren kapazitiven Kopplung um so verwaschener, je kürzer die Welle ist. Man stellt die Länge der Gitterleitung zweckmäßig so ein, daß der Anodengleichstrom, der mit dem Strommesser I_A gemessen wird, möglichst niedrig ist und die Schwingungen beim

Einschalten der Anodenspannung noch von selbst einsetzen. Alsdann hängt nämlich die Frequenz des Senders nur wenig vom Heizstrom ab. Die Röhren erregen den Anodenkreis nahezu in seiner Eigenfrequenz, und Oberschwingungen treten nicht auf. In der folgenden Tabelle I ist die Wellenlänge für eine spezielle Anordnung in ihrer Abhängigkeit von der Länge der Anoden- und der Gitterleitung angegeben. Diese Leitungen bestanden aus je zwei, im Abstände von 5 cm parallel geführten Messingrohren, deren äußerer Durchmesser 3 mm und deren Wandstärke 0,03 mm betrug. Für die Röhren diente die Type R. S. 5 C. II der Firma Siemens u. Halske. Die Anodenspannung betrug 540 Volt, der gesamte Anodenstrom 90 mAmp. An den Gittern lag eine positive Vorspannung von 12 Volt:

Tabelle 1.

λ	Länge der	
	Anodenleitung	Gitterleitung
cm	cm	cm
346	30	15
387	40	15
437	50	16
474	60	16
520	70	25
515	70	19
540	74	24,5

Die kürzeste Welle, die auf diese Art erreicht wurde, hatte eine Länge von 3,4 m. Verkleinerte ich nun noch die Kapazitäten durch Abnahme der Röhrensockel und Anodenkappen auf etwa die Hälfte, so ging die Wellenlänge noch weiter herunter; mit R. S. 5-Röhren konnte dann die Wellenlänge auf 2,4 m herabgesetzt werden. Die Leistung fiel allerdings unterhalb 3,5 m rasch ab. Man muß daher alle Dämpfungsursachen vermeiden, damit man möglichst große Stromamplituden erhält. Deshalb sind vor allem die dünnen Drähte, die zu den Einschmelzungen von Faden, Gitter und Anode führen, bis dicht an das Glas heran durch Kupferbänder zu ersetzen. Durch Verkleinern der Anodenbleche unter die Form der R. S. 5-Röhren lassen sich vielleicht noch kürzere Wellen herstellen. Mir standen jedoch bisher noch keine solchen Röhren zur Verfügung. Die Anordnung nach Fig. 3 arbeitete mit guten R. S. 5-Röhren für Wellen von 8 bis 2,4 m zuverlässig. Röhren mit schlechtem Vakuum waren allerdings nur bis zu 7 m-Wellen brauchbar. Um die Wellenlänge des Senders auf 1 Prom. konstant zu haben, genügt es, den Anodenstrom auf 1 Proz. und die Anodenspannung auf 2 Proz. genau zu halten.

Die Wellenlängen wurden mit einer unterhalb der kritischen Kopplung induktiv gekoppelten Paralleldrahtleitung gemessen. Sie bestand aus zwei 0,5 mm dicken Kupferdrähten, die in 2 cm Abstand voneinander ausgespannt waren. Das dem Sender zugewandte Ende der Leitung wurde kurzgeschlossen und auf ihr eine Brücke verschoben, in die ein 4 Volt-Lämpchen eingesetzt war. In den Resonanzanlagen der Brücke leuchtete die Lampe auf. Der Abstand zweier aufeinander folgender Resonanzanlagen ist gleich der halben Wellenlänge der vom Sender erzeugten Schwingung. An Stelle der Lampe konnte auch ein kleines Hitzdraht-Amperemeter in der Brücke benutzt werden.

Der Nachweis der Resonanz mittels Neonröhren, die im Spannungsbauch angelegt werden, gelang bei 500 Volt Anodenspannung nur bei Wellenlängen über 6 m. Bei kürzeren Wellen und kleineren Anodenspannungen reicht die Wechselspannung auf der Leitung nicht mehr aus, um die Neonröhre zum Leuchten zu bringen. Überhaupt ist bei Schwingungskreisen, die durch Röhren erregt werden, die Strommessung der Spannungsmessung vorzuziehen, weil bei ihnen wesentlich kleinere Spannungsamplituden auftreten als bei der Erregung durch Funken. Bei genauen Messungen stört der große Widerstand der Glühlampen, der bei heller Weißglut etwa 15 Ohm betrug.

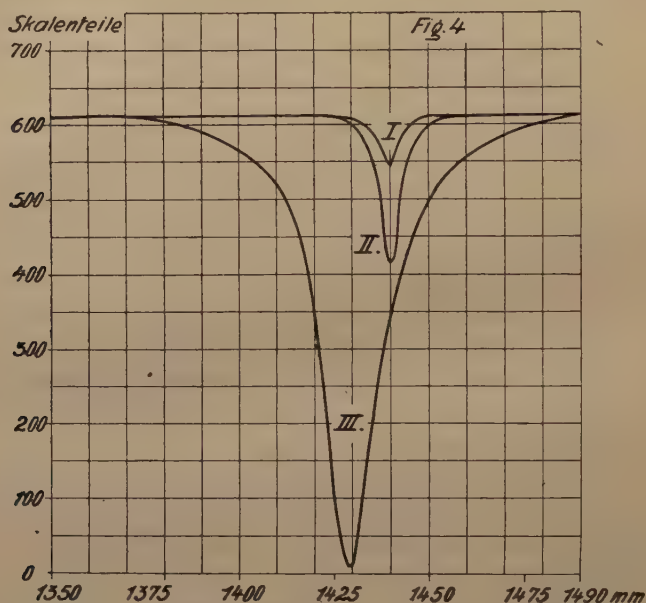
Damit die Leitung möglichst wenig durch den Indikator gedämpft wird, ist es zweckmäßig, statt die Lampe in die Brücke selbst einzuschalten, einen Drahttring, der die Lampe enthält, induktiv mit der Leitung in der Nähe einer Brücke zu koppeln. Hierfür bewährten sich besonders die kleinsten von Osram für medizinische Zwecke hergestellten Metallfadenlampen (Nr. 2000 des Katalogs für Speziallampen), die bereits mit 0,02 Watt rotglühen.

Für Messungen unter 3 m Wellenlänge und für die losesten Kopplungen waren empfindlichere Indikatoren erforderlich. Hier wurde so verfahren, daß das dem Sender zugewandte Ende der Leitung über ein Thermokreuz von möglichst kleinem Widerstand (1,94 Ohm) geschlossen wurde. Vom Thermokreuz führte eine verdrehte Leitung zu einem Zeiger- oder Spiegelgalvanometer. Jede kapazitive Kopplung zwischen den Anodenblechen und dem Thermokreuz nebst seinen Zuleitungen war zu vermeiden, weil sonst im Galvanometer hochfrequente Ströme auftreten. Der Anodenkreis des Senders wurde daher vertikal gestellt und in die Galvanometerzuleitungen noch zwei Eisendrähte von 0,02 mm Durchmesser und 40 cm Länge eingefügt.

Mit dieser Anordnung ließ sich die Wellenlänge des Senders durch Aufnahme von Resonanzkurven, beispielsweise in der Ent-

fernung $\lambda/2$ und λ vom Leitungsanfang, auf weniger als 1 Prom. genau messen. Um systematische Fehler zu vermeiden, hat man darauf zu achten, daß der Abstand der Paralleldrähte überall der gleiche ist. Durch absichtliches Verändern des Abstandes in einzelnen Punkten konnte man die Wellenlänge bis zu einigen Prozenten falsch messen¹⁾.

Hat man auf der Leitung eine Länge von einer oder mehreren halben Wellen mit einer Brücke abgegriffen und verschiebt jetzt hinter dieser ersten Brücke eine zweite, so wird dadurch der Strom in dem abgestimmten Stück nur dann geändert, wenn zwischen beiden Brücken



ein Vielfaches einer halben Welle liegt. Hierauf ließ sich ein zweites Verfahren zur Bestimmung der Wellenlänge gründen, bei dem die Dämpfung des Indikators eliminiert wird. Man hat nämlich zwei nichtquasistationäre Schwingungskreise, die über die erste Brücke direkt gekoppelt sind. Der zweite Kreis enthält keinen Indikator, ist deshalb schwächer gedämpft und entzieht dem ersten Kreis im Resonanzfall um so mehr Energie, je fester die Kopplung ist. Fig. 4 zeigt einige nach dieser Methode aufgenommene „Absorptionskurven“. Bei ihrer Aufnahme wurde auf der Leitung zunächst eine Brücke

¹⁾ J. Wallot, Ann. d. Phys. (4) 30, 499, 1909.

im Abstand λ vom Thermokreuz eingestellt, darauf hinter der ersten Brücke eine zweite in den Abstand $3/2\lambda$ gebracht und die Stromabnahme im Thermokreuz in Abhängigkeit von der Lage der zweiten Brücke gemessen. Als zweite Brücke diente stets ein kreisförmiges Messingblech von 6 cm Durchmesser, das zwei 0,5 mm breite Schlitzte im Abstand von 2 cm hatte. Eine gleiche Brücke lag bei der in Kurve I wiedergegebenen Messung im Abstand λ vom Thermokreuz. Kurve II wurde mit einer rechteckigen Brücke von $2 \times 3 \text{ cm}^2$ Fläche und Kurve III mit einer Drahtbrücke von 2,2 cm Länge und 0,5 mm Durchmesser aufgenommen. Die Kopplung der beiden Kreise ist bei Verwendung der Drahtbrücke am stärksten, weil diese die größte Selbstinduktion besitzt. Außerdem bemerkt man, daß die Kurve III gegen die anderen beiden um etwa 11 mm verschoben ist. Diese Länge ist die sogenannte „Bügelverkürzung“, die nach Drude¹⁾ in Luft annähernd gleich der halben Brückenlänge ist. Sie läßt sich auf diese Art sehr genau messen. Für die bei den Messungen I und II benutzten Brücken ist sie jedenfalls kleiner als 1 mm.

Beide Verfahren zur Wellenlängenmessung wurden auch zur Bestimmung des elektrischen Brechungssexponenten des Wassers angewandt. Dieser ist gleich dem Verhältnis der in Luft zu der in Wasser auf der Paralleldrahtleitung gemessenen Halbwellenlänge. Sein Quadrat ist, solange das Wasser nicht zu stark leitet, die Dielektrizitätskonstante. Die Drahtleitung wurde auf einer Länge von 62 cm durch einen Glastrog geführt, der 12 cm breit und 18 cm hoch war. Auf der Leitung im Trog lag, durch eine Feder leicht angedrückt, eine Plattenbrücke von 2,5 cm Länge und 1 cm Höhe. Die Brücke war durch eine isolierende Verbindung an dem Schlitten einer käuflichen Schublehre von 55 cm Länge befestigt.

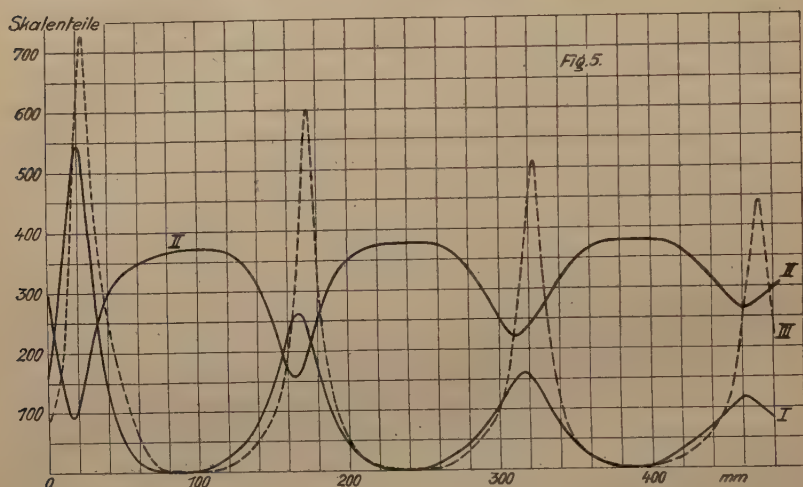
Um eine Reflexion der Wellen an der Grenze von Luft und Wasser zu vermeiden, muß man bekanntlich die Leitung so abstimmen, daß die Spannung in der Grenzschicht einen Knoten hat. Zu diesem Zweck wurde die Leitung unmittelbar an der Innenwand des Troges mit einer kreisförmigen Plattenbrücke von 8 cm Durchmesser kurzgeschlossen und durch Verschieben des Thermokreuzes auf der Luftstrecke der Drähte eine Länge von $3/2\lambda$ abgestimmt.

Die Wellenlänge in Luft wurde mit einer Plattenbrücke im Abstand $\lambda/2$ und λ vom Thermokreuz gemessen. Auf dieser Strecke ist die Leitung homogen, so daß Störungen durch die Nähe der Glaswand und durch die Einführungsschrauben am Trog vermieden werden.

¹⁾ Drude, Wied. Ann. 60, 11, 1897.

Dann wurden Resonanzkurven im Wasser aufgenommen, nachdem die Brücke an der Flüssigkeitsgrenze weggenommen worden war, wodurch sich die Lage des Spannungsknotens um weniger als 0,5 mm änderte. In Luft war die Verkürzung etwas größer, blieb aber auch hier noch unter 1 mm. Die Halbwelle, die zwischen Flüssigkeitsanfang und dem ersten Strombauch im Wasser lag, wurde zur Messung nicht benutzt.

Die Kurven I und III (punktiert) der Fig. 5 zeigen Resonanzkurven im Wasser, wenn die Wellenlänge in Luft 268,8 cm betrug.



Die Kurve I ist in Leitungswasser, die Kurve III bei etwas loserer Kopplung zwischen Leitung und Sender in destilliertem Wasser aufgenommen. Die Absorption bei Leitungswasser ist für die benutzte Wellenlänge, wie man aus der starken Amplitudenabnahme und Verbreiterung der Resonanzkurven ersieht, bereits beträchtlich.

Kurve II ist nach dem Absorptionsverfahren aufgenommen, wobei am Flüssigkeitsanfang eine Drahtbrücke lag. Die Länge der Leitung in Luft betrug wieder $3/2 \lambda$.

Die Abstände der vier gemessenen Maxima (bzw. Minima) ergeben drei Werte für die halbe Wellenlänge in Wasser. Die Einstellgenauigkeit betrug bei destilliertem Wasser 0,5 mm, beim Leitungswasser höchstens 1 mm, also etwa $1/2$ bis 1 Proz. der Wellenlänge. Ein Einfluß der Leitfähigkeit auf die Wellenlänge war nicht festzustellen.

Vor einiger Zeit hat Sauzin¹⁾ die Dielektrizitätskonstante des Wassers mit ungedämpften Wellen von 4,4 und 2,4 m Länge, die

¹⁾ Sauzin, C. R. 171, 164, 1920.

nach dem von Gutton und Touly¹⁾ angegebenen Verfahren erzeugt wurden, bestimmt. Die von ihm angegebenen Werte weichen bis zu 10 Proz. von denen der älteren Beobachter²⁾ ab.

Er vermutet deshalb, daß die Dielektrizitätskonstante, entsprechend der Debyeschen Theorie³⁾, von der elektrischen Feldstärke abhängt und infolgedessen bei seinen sehr schwachen Feldern kleiner wäre als bei den großen Feldstärken, die beispielsweise Drude angewandt hat.

Um diese Vermutung nachzuprüfen, habe ich meine Messungen bei verschiedenen starker Erregung der Leitung ausgeführt. Das Thermokrenz wurde in Verbindung mit dem jeweils benutzten Galvanometer durch kommutierten Gleichstrom geeicht und als Maß für die Erregung der Leitung die Stromstärke benutzt, die auftrat, wenn die Plattenbrücke im Abstand $3/2 \lambda$ auflag.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse aller Beobachtungen zusammengestellt. Die zweite Spalte für $\lambda/2$ in Luft enthält das Mittel aus je zwei Beobachtungen, nämlich vor und nach der Messung der Wasserwellen, die dritte Spalte für $\lambda/2$ in Wasser das Mittel aus drei Wellenlängenbestimmungen:

Tabelle 2.

Datum	$\lambda/2$ in Luft mm	$\lambda/2$ in Wasser mm	ϵ_{17}^0	Strom- amplitude Milliampere	Meßmethode
13. Juni 1921 . .	1344	147,8	82,8	—	Resonanz
" . .	1344	148,0	82,5	20	Absorption
14. Juni 1921 . .	1344	148,7	81,7	34	Resonanz
15. Juni 1921 . .	1330,5	147,0	81,9	21	"
" . .	1330,5	147,3	81,5 ₉	16	"
" . .	1330,5	147,3	81,5 ₉	45	"
" . .	1330,5	148,0	81,1 ₄	10	"
" . .	1330,5	147,7	81,2 ₂	16	"
" . .	1330,5	147,4	81,4 ₄	14	"
20. Juni 1921 . .	1341,0	148,0	82,2 ₉	105	"

Die ersten beiden Messungen sind mit Leitungswasser, alle übrigen mit destilliertem Wasser ausgeführt.

Auf die Dielektrizitätskonstante ϵ (vierte Spalte) hatte die Erregung, die bei diesen Messungen im Verhältnis 1:10 geändert wurde, keinen Einfluß. Als Mittelwert für ϵ folgt aus Tabelle 2 für eine Temperatur von 17^0 für destilliertes Wasser 81,5₁ mit einem mittleren

¹⁾ Gutton und Touly, a. a. O.

²⁾ Vgl. Schrödingers Zusammenstellung der Arbeiten bis 1912 in Grätz, Handbuch 1, 208, 1914.

³⁾ Debye, Phys. ZS. 13, 97, 1912.

Fehler von 0,27. Der Fehler einer Einzelmessung beträgt 0,4, wenn die Meßgenauigkeit in Luft zu 1 Prom. und in Wasser zu $\frac{1}{2}$ Proz. angenommen wird.

Bei Wellen, deren Länge in Luft größer als 3,3 m war, konnten die Resonanzlagen in Wasser direkt mit einem der oben erwähnten Osramlämpchen in der Brücke sichtbar gemacht werden. Brauchbare Werte liefert diese Methode aber nur, wenn keine Wellen vom Trogende reflektiert werden, was leicht möglich ist, weil die Brücke mit der Lampe von großem Widerstand nur einen geringen Teil der einfallenden Wellen reflektiert. Bei der oben benutzten Plattenbrücke machte es keinen Unterschied in der Wellenlänge, ob die Leitung am Trogende offen oder kurzgeschlossen war, während bei der Lampenbrücke Fehler von 5 bis 10 Proz. möglich sind. Wahrscheinlich erklären derartige Reflexionen die zu kleinen Werte, die Sanzin gefunden hat. Es ist jedoch auch möglich, daß der Fehler durch eine im Verhältnis zum Abstand der Paralleldrähte zu geringe Breite des Wassertroges verursacht wurde.

Über Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen bei 1 bis 9 Atm. Gasdruck.

Von Kurt Wolter in Berlin.

Mit sechs Abbildungen. — (Eingegangen am 29. Juli 1921.)

Eine der Voraussetzungen bei der Bestimmung des elektrischen Elementarquantums nach der Millikan-Ehrenhaftschen Methode ist die von der Gültigkeit der Cunninghamschen Korrektur am Stokes'schen Gesetz für die in Frage kommenden Teilchen. Die Bedingung für eine gültige Anwendbarkeit des korrigierten Widerstandsgesetzes ist nach Millikan¹⁾ gegeben, wenn das Verhältnis des Radius eines Teilchens zur mittleren freien Weglänge der Mediumsmoleküle kleiner ist als 0,4. Da Unterschreitungen des Elektronenwertes fast ausschließlich an solchen Teilchen beobachtet wurden, welche die Millikansche Bedingung nicht erfüllten, so könnten demnach die zu kleinen e -Werte auf ein Versagen des Cunninghamschen Faktors zurückgeführt werden. Ein Weg, das korrigierte Widerstandsgesetz auch für kleinste Teilchen gültig zu machen, besteht nun darin, durch Erhöhung des Gasdruckes in der Beobachtungskammer die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle zu verringern und so auch für entsprechend kleine Teilchen wieder die Millikansche Bedingung zu erfüllen. Dieser Gedanke lag der folgenden Arbeit zugrunde, d. h. es wurden an kleinsten Teilchen aus Paraffinöl, Quecksilber, Platin und Kupfer die Fallzeiten im Erdfeld und die Steigzeiten im elektrischen Feld bei 9 bzw. 5 Atm. absolutem Gasdruck in der Kammer bestimmt und nach dem Stokes-Cunninghamschen Gesetz die Ladungswerte dieser Teilchen berechnet. An Teilchen aus Platin, Kupfer und Schwefel wurden außerdem bei gewöhnlichem Druck Beobachtungsreihen ausgeführt, weil diese Substanzen von E. Radel²⁾ noch nicht systematisch untersucht worden waren.

Auf eine größere Anzahl von Teilchen wurde noch die Einstein-Weißsche Methode zur Ermittlung der Beweglichkeit und Ladung der Teilchen angewandt.

Versuchsanordnung.

Der Versuchsanordnung lag die von Millikan und Ehrenhaft ausgearbeitete bekannte Methode zugrunde.

Nach einigen Vorversuchen erwies es sich als notwendig, erst den Teilchennebel in die Kammer einzuleiten und darauf das den

¹⁾ R. A. Millikan, Phys. ZS. **13**, 1162, 1912.

²⁾ E. Radel, ZS. f. Phys. **1**, 63–88, 1920.

Nebel enthaltende Gasvolumen der Kammer zu komprimieren, ferner die Zuleitung der Teilchen und die Kompression durch dasselbe zentral geführte Rohr vorzunehmen. Hierbei ergab sich noch der Übelstand, daß die einer eisernen Bombe entnommene Druckluft niemals optisch leer erhalten werden konnte. Um deshalb zu verhüten, daß die Luft direkt aus der Bombe in die Kammer gelangte, schaltete ich zwischen beide ein bis zur Hälfte mit Quecksilber gefülltes eisernes U-Rohr ein und ließ das Quecksilber als Druckstempel wirken. Mit Hilfe dieser Vorrichtung blieb das Gas beim Komprimieren stets

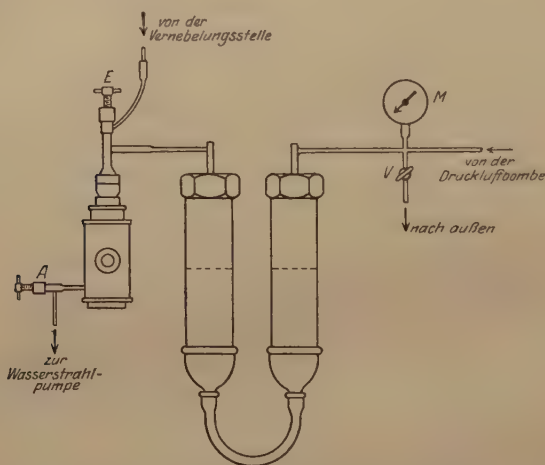


Fig. 1. Anordnung der Druckkammer.

optisch leer. Die Anordnung der Kammer, des U-Rohres und eines Metallmanometers gibt Fig. 1 schematisch wieder.

Die Herstellung der Teilchen aus Paraffinöl geschah mit Hilfe eines gläsernen Zerstäubers, die Platin- und Kupferteilchen wurden im Induktorfunken hergestellt und die Quecksilber- und Schwefeltröpfchen erhielt ich durch Erhitzen dieser Substanzen in einem Glasröhrchen. Besondere Sorgfalt wurde auf die Trocknung und Reinheit des die Teilchen der Kammer zuführenden Luftstromes verwandt.

In allen Fällen war die Fall- und Steigstrecke der Teilchen gleich 0,064 cm; bei Teilchen mit starker Brownscher Bewegung wurde die 0,2-Sekunden-Stoppuhr in dem Augenblick betätigt, in dem das Teilchen zum ersten Male die Strichmarke des Okularmikrometers passierte.

Leider gelang es nicht, eine Anordnung zu schaffen, bei der ein und dasselbe Teilchen zuerst bei Atmosphärendruck und dann bei

einem höheren Druck beobachtet werden konnte, weil das einzelne Teilchen während der Kompression nicht im Gesichtsfeld zu behalten war. Wäre dies nämlich möglich, so ließe sich durch Beobachtung nur weniger Teilchen die Frage der Druckabhängigkeit verhältnismäßig leicht klären.

Ermittlung der Ladungswerte nach Stokes-Cunningham. Die Radien der Teilchen und die Ladungswerte wurden aus den beobachteten Fall- und Steigzeiten in der bekannten Weise nach dem Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetz berechnet. Für den vorliegenden Fall bedarf es der Erörterung, ob und wie sich die einzelnen Größen dieses Gesetzes ändern, wenn man statt bei Atmosphärendruck bei einem höheren Gasdruck in der Beobachtungskammer arbeitet.

1. Unabhängig vom Gasdruck durfte der Koeffizient μ der inneren Reibung des umgebenden Gases angenommen werden für Teilchengrößen und Drucke, wie sie im vorliegenden Falle angewandt wurden; wie E. Warburg und L. von Babo¹⁾ gezeigt haben, hört diese Unabhängigkeit erst bei sehr hohen Drucken auf.

2. Die Größe A wurde für Atmosphärendruck von den verschiedensten Autoren als zwischen 0,815 und 1,63 liegend berechnet, und F. Ehrenhaft fand aus optischen Größenbestimmungen von Teilchen die untere Grenze mit 0,815 bestätigt. Neuerdings wiesen R. Bär und F. Luchsinger²⁾ nach, daß die Dichte von Selenteilchen bestimmter Größe kleiner als die des festen Selens sein kann, daß aber der durch Annahme normaler Dichte gemachte Fehler durch den mit 0,815 angenommenen Wert der Größe A kompensiert wird, diese demnach in Wahrheit für diese Teilchen größer sein muß. Bei noch kleineren Teilchen tritt keine Kompensation mehr ein, A wird dann sehr groß. Für unsere Aufgabe kam es besonders darauf an, das Cunnighamsche Korrektionsglied so klein wie möglich zu machen, was durch Anwendung eines entsprechend hohen Gasdruckes in der Kammer erreicht wurde; bei der Berechnung wurde dann stets $A = 0,815$ gesetzt.

3. Der Wert der mittleren freien Weglänge l ergibt sich nach der bekannten Formel der kinetischen Gastheorie zu:

$$l = \frac{3\mu}{\rho \cdot \bar{c}_t (1 + \alpha t)},$$

wo ρ die Gasdichte und \bar{c}_t die mittlere Molekulargeschwindigkeit bei der Temperatur $t^\circ \text{C}$ bedeuten. Cunningham machte nun für die

1) E. Warburg u. L. v. Babo, Berliner Ber. 1882, S. 509.

2) R. Bär u. F. Luchsinger, Phys. ZS. 22, 225, 1921.

Anwendung seines Korrektionsfaktors $(1 + A l/a)^{-1}$ am Stokesschen Gesetz die einschränkende Voraussetzung, daß der Teilchenradius größer sein muß als l , und wählte daher das Verhältnis l/a , worauf R. A. Millikan die Gültigkeit des Widerstandsgesetzes für den Fall nachwies, daß $l/a < 0,4$ ist. Für Luft von 20°C bei normalem Druck berechnet sich l zu $9,807 \cdot 10^{-6} \text{cm}$, woraus sich als obere Grenze für $l/a = 0,4$ ein Radius von etwa $25 \cdot 10^{-6} \text{cm}$ ergibt. Vergrößert man also den Druck auf 10 Atm., so wird $l = 1/10$ des obigen Wertes, und das Gesetz gilt unter diesen Umständen für Teilchen bis herab zu $2,5 \cdot 10^{-6} \text{cm}$ Radius. In Fig. 2 sind als Abszissen die Radien von $2\text{--}40 \cdot 10^{-6} \text{cm}$ und als Ordinaten die Werte von l/a bei den absoluten Drucken 1, 2, 5, 10 Atm. eingetragen. Der Figur kann man entnehmen, bis zu welcher Teilchengröße bei einem bestimmten

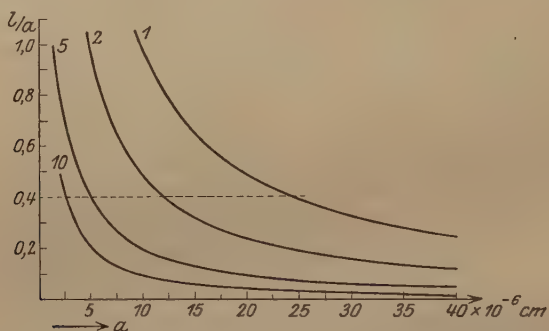


Fig. 2. l/a als Funktion von a für 1, 2, 5, 10 Atm. Gasdruck.

Gasdruck das Stokes-Cunninghamsche Gesetz der Millikanschen Forderung noch genügt. Andererseits zeigt die graphische Darstellung, zu welchem höheren Druck man übergehen muß, um für Teilchen von bestimmter Größe das Widerstandsgesetz noch anwenden zu dürfen. Für Teilchen bis herab zu $5 \cdot 10^{-6} \text{cm}$ Radius genügt schon ein Druck von 5 Atm. abs. für die Gültigkeitsbedingung.

Von früheren Beobachtern bei Atmosphärendruck beobachtete und mit Hilfe des Stokes-Cunninghamschen Gesetzes berechnete e -Werte an Nebelteilchen fielen meist dann zu klein aus, wenn die Ladungen an Teilchen beobachtet worden waren, deren Radien nach diesem Gesetz kleiner als $25 \cdot 10^{-6} \text{cm}$ bestimmt wurden. Wie gezeigt, könnten diese Unterschreitungen auf ein Versagen des Korrektionsgliedes zurückgeführt werden. Da nun bei bestimmtem höheren Gasdruck die Gültigkeit des Gesetzes auf Teilchen von entsprechend kleineren Radien ausgedehnt wird, dürften unter diesen Bedingungen an solchen Teilchen keine Ladungsunterschreitungen mehr gemessen

werden, oder sie müßten zumindest weit kleiner ausfallen, falls der Cunningshamsche Faktor einen wesentlichen Beitrag zu den Unterschreitungen des Elementarquantums liefern sollte.

1. Ladungsbestimmungen an Tröpfchen aus Paraffinöl.

Bei den Druckmessungen wurde mit einem Druck von 9 Atm. abs. gearbeitet, welcher hinreichend ist, um die im vorigen Abschnitt aufgestellten Bedingungen zu erfüllen.

Die meisten Teilchen besaßen von vornherein eine Ladung. Bei dem Tröpfchen, das zur Beobachtung isoliert worden war, wurde zunächst mit Hilfe eines Radiumpräparates nach der kleinsten Ladung gesucht, darauf die Messung von je 10 Fall- und Steigzeiten ausgeführt; auch bei den Teilchen der übrigen Substanzen wurde so verfahren. Sehr erschwerte es die Beobachtungen, daß die Teilchen, besonders die kleineren, fast nach jeder Fallzeit ihre Ladung verloren oder verändert hatten. Eine Erklärung für diese Erscheinung läßt sich vielleicht darin finden, daß bei der neunfachen Zahl von Luftmolekülen sich unter diesen auch eine entsprechend größere Anzahl Ionen in der Kammer vorfand und so die Möglichkeit, auf ein solches Ion zu treffen, für die Teilchen ebenfalls größer war.

Die zur Beobachtung gelangten Teilchen hatten Radien in der Größe von $15-81 \cdot 10^{-6}$ cm, und die auf ihnen beobachteten Ladungswerte kamen sämtlich der Größe $4,8 \cdot 10^{-10}$ ESE oder einem ganzen Vielfachen davon sehr nahe. Eine Abhängigkeit der Ladungen vom Teilchenradius war in diesem Größenintervall der Teilchen nicht festzustellen, die Ergebnisse decken sich somit völlig mit den von E. Radel (l. c.) und anderen an Öltröpfchen gewonnenen Resultaten.

2. Ladungsbestimmungen an Quecksilberteilchen.

In Fig. 3 sind zunächst die Resultate einer Meßreihe bei gewöhnlichem Druck durch Ringe gekennzeichnet. Man sieht, daß oberhalb eines Radius von $14 \cdot 10^{-6}$ cm die e -Werte im Mittel ziemlich konstant sind und nur mit etwas größerer Streuung als bei den Öltröpfchen dem Werte $4,8 \cdot 10^{-10}$ ESE nahekommen. Zwischen 10 und $14 \cdot 10^{-6}$ cm Radius schwanken die e stark, und unterhalb von $10 \cdot 10^{-6}$ cm werden sie allmählich immer kleiner. Mehrere an demselben Teilchen beobachtete Ladungswerte traten stets als ganzzahlige Vielfache einer kleinsten Ladung auf. Auch diese Beobachtungen befinden sich mit den von E. Radel (l. c.) an Quecksilberteilchen gemachten in völliger Übereinstimmung.

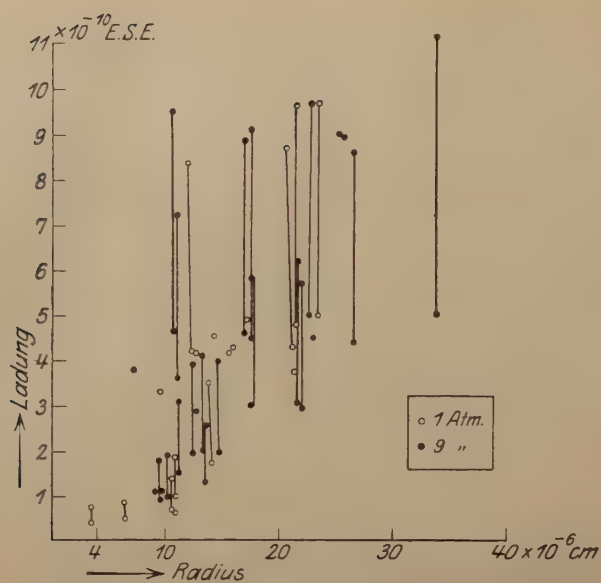


Fig. 3. Quecksilber.

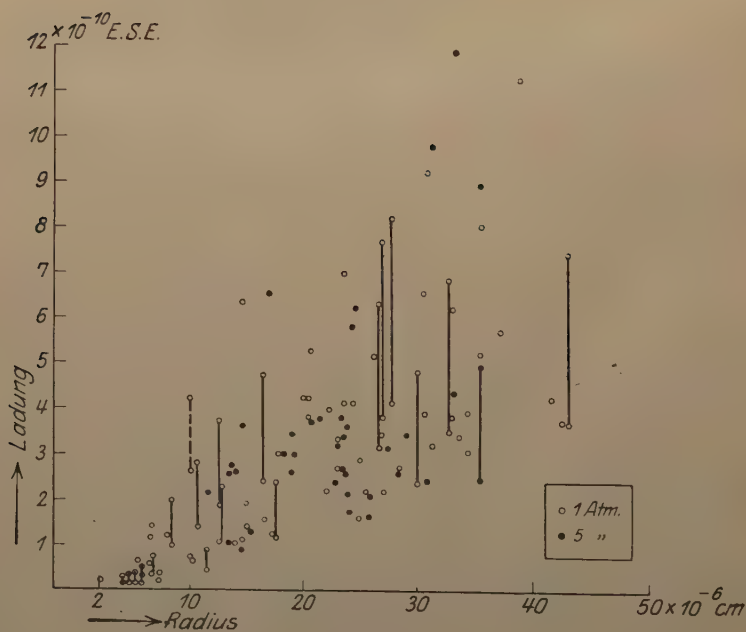


Fig. 4. Platin.

Vergleicht man die teils mit, teils ohne Anwendung von Druck an Teilchen der oben angegebenen Größenintervalle ermittelten e -Werte miteinander, so läßt sich ein Unterschied zwischen den bei verschiedenen Gasdruck erhaltenen Werten der Größe e nicht erkennen. Die Unterschreitungen setzen in beiden Fällen bei derselben Teilchengröße ein, und das Gebiet, in dem die großen Schwankungen der e -Werte sich zeigen, ist ebenfalls dasselbe. Während aber bei gewöhnlichem Druck bei Teilchenradien von $15 \cdot 10^{-6}$ cm und darunter die Anwendbarkeit der Korrektur zweifelhaft sein konnte, ist bei den Druckversuchen $1/a < 0.4$, wie es die Millikansche Bedingung verlangt, und somit können die Unterschreitungen nicht allein dem Einfluß des Cunningham'schen Faktors zugeschrieben werden.

3. Ladungsbestimmungen an Platinteilchen.

Auch an Platinteilchen sind bereits früher Ladungsbestimmungen ausgeführt worden, so von F. Ehrenhaft nach der Fallzeitmethode und von R. Bär nach der Schwebemethode, der ebenfalls das Widerstandsgesetz zugrunde liegt. Nach beiden Verfahren wurden meist starke Ladungsunterschreitungen gefunden. Da systematische Messungen über ein größeres Radiengebiet bei Atmosphärendruck jedoch nicht vorlagen, unternahm ich diese zunächst, um festzustellen, ob sich auch hier bei der Bestimmung der e -Größe nach Stokes-Cunningham eine Abhängigkeit dieser Größe vom Teilchenradius erkennen ließe.

Die Radien der beobachteten Platinteilchen erstrecken sich über ein Intervall von $2-43 \cdot 10^{-6}$ cm, innerhalb dessen an 67 Teilchen 96 Ladungsmessungen ausgeführt wurden und deren Werte Fig. 4 als Ringe enthält, wobei die zu ein und demselben Teilchen gehörigen e -Werte durch einen Pfeil verbunden sind. Trotzdem aber bei allen Teilchen, an denen mehrere Ladungswerte gemessen werden konnten, diese stets in quantenhaften Sprüngen auftraten, lassen sich die einzelnen Ladungsstufen in der Figur nicht voneinander unterscheiden, weil die Grundladungen der Teilchen bei gleicher Teilchengröße so stark streuen, daß die ein- und zweiquantigen Werte ineinander übergehen. Deutlich geht aber aus der Figur hervor, daß die Ladungswerte um so mehr die Größe $4,9 \cdot 10^{-10}$ ESE unterschreiten, je kleinere Radien den Teilchen auf Grund der Berechnung nach der Stokes-Cunningham'schen Formel zukommen. Überhaupt wurde auch bei dem größten beobachteten Teilchen der Wert $4,8 \cdot 10^{-10}$ ESE als Grundladung noch nicht erreicht, und es muß hervorgehoben werden, daß für so große Teilchen auch bei gewöhnlichem Druck in der Regel das Stokes-Cunningham'sche Gesetz vollgültig angewandt werden darf.

Ein Unterschied gegen die Quecksilberteilchen besteht demnach einmal darin, daß hier die Unterschreitungen sich über einen viel größeren Radienbereich erstrecken und ferner kein Gebiet durch besonders große Schwankungen der e -Werte ausgezeichnet ist.

Bei den Druckversuchen gelang es nicht, einen Druck von 9 Atm. abs. anzuwenden, weil die Teilchen nach Erreichen dieses Druckes schon sämtlich aus dem Gesichtsfeld herausgefallen waren. Ich mußte mich deswegen auf die Anwendung eines Druckes von 5 Atm. abs. beschränken, und auch dabei gelangen die Messungen nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln. Während nämlich in der Regel abwechselnd eine Fall- und eine Steigzeit beobachtet wurde, konnte dies infolge der häufigen selbständigen Umladungen der Teilchen, auf deren Ursache schon bei den Öltröpfchen hingewiesen wurde, bei einer Anzahl Teilchen nicht geschehen. Aus diesem Grunde beobachtete ich erst hintereinander die zehn Fallzeiten, wobei das Heben der Teilchen mit der gerade vorhandenen Ladung erfolgte. Bei der darauf folgenden Messung der zehn Steigzeiten verblieb dann das Teilchen dauernd im elektrischen Felde, dessen Richtung nur gewechselt wurde, um das Teilchen bald emporsteigen zu lassen, bald herabzuziehen. Auf diese Weise konnte derselbe Ladungszustand während der Dauer einer Meßreihe beibehalten werden, da im allgemeinen keine selbständigen Umladungen im elektrischen Felde erfolgen.

Zum Vergleich mit den bei Atmosphärendruck ermittelten e -Werten (Ringe) sind die bei höherem Druck erhaltenen Werte in Fig. 4 als Punkte eingetragen. Auch an den Platinteilchen läßt sich ein Unterschied zwischen den unter verschiedenen Versuchsbedingungen resultierenden e -Werten nicht feststellen, da unter beiden Umständen die Unterschreitungen von $4.8 \cdot 10^{-10}$ ESE bei den einzelnen Radien in derselben Größenordnung auftreten.

4. Ladungsbestimmungen an Kupferteilchen.

Um zu untersuchen, ob bei Stoffen mit etwa gleichem spezifischen Gewicht die Unterschreitungen der e -Werte bei annähernd derselben Teilchengröße einsetzen, wurde als Zerstäubungssubstanz Kupfer gewählt, dessen spezifisches Gewicht mit 8.9 nur wenig kleiner ist als das des Quecksilbers mit 13.6. Auch Kupfer wurde zunächst bei Atmosphärendruck systematisch untersucht. Die an 46 Teilchen ermittelten Ladungswerte sind in Fig. 5 als Funktion der Radien graphisch dargestellt (Ringe). Man unterscheidet hier ebenso wie beim Quecksilber und Paraffinöl zunächst wieder zwei getrennte Stufen der Ladungswerte entsprechend der einfachen und doppelten

Grundladung der Teilchen; doch resultierten auch hier bei den größten der zur Beobachtung gelangten Teilchen noch keine der Größe $4,8 \cdot 10^{-10}$ ESE nahekommenden Ladungswerte. Ein Radiengebiet, bei dem die Ladungsunterschreitungen gut erkennbar einsetzen, wie beim Quecksilber, ist bei den Kupferteilchen ebensowenig wie bei den Platinteilchen zu erkennen.

Bei erhöhtem Gasdruck, der teils 5, teils 9 Atm. abs. betrug, halten sich wiederum die an den Kupferteilchen ermittelten Werte

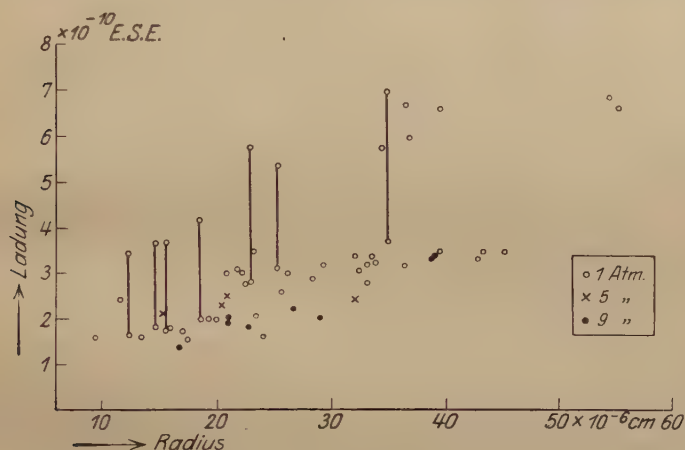


Fig. 5. Kupfer.

von e innerhalb der bei normalem Druck erhaltenen Werte, wie aus der Figur hervorgeht, in der die bei 5 Atm. gemessenen Ladungen durch Kreuze, die bei 9 Atm. gemessenen durch Punkte bezeichnet sind.

5. Ladungsbestimmungen an Schwefelteilchen.

An solchen sind von früheren Autoren sowohl bei Atmosphärendruck als auch bei Unterdruck Ladungsbestimmungen ausgeführt worden, wobei sich teils Werte nahe $4,8 \cdot 10^{-10}$ ESE ergaben, teils Unterschreitungen dieses Wertes.

Ich beobachtete deshalb zunächst wieder bei Atmosphärendruck, und zwar Teilchen mit Radien von $9-69 \cdot 10^{-6}$ cm. Die Werte der kleinsten Ladungsstufe in diesem Größenbereiche ergaben im Mittel für e den Wert $3,95 \cdot 10^{-10}$ ESE, die der zweiten Stufe 7,53 und die der dritten $11,42 \cdot 10^{-10}$ ESE mit den Differenzen 3,56 zwischen erster und zweiter und 3,89 zwischen zweiter und dritter Stufe. Der mittlere Wert der Grundladung weicht also um etwa 18 Proz. von $4,8 \cdot 10^{-10}$ ESE

ab, ein Unterschied, der nicht allein aus Fehlern in der Beobachtung erklärt werden kann. Die Resultate dieser Messungen sind in Fig. 6 graphisch dargetan. Völlig einwandfrei ergibt sich auch hier die quantenhafte Natur der Ladungen, wie aus den verschiedenen an ein und demselben Teilchen gemessenen Werten hervorgeht, als auch daraus, daß man bei Betrachtung von Fig. 6 mehrere deutlich voneinander getrennte Ladungsstufen unterscheidet.

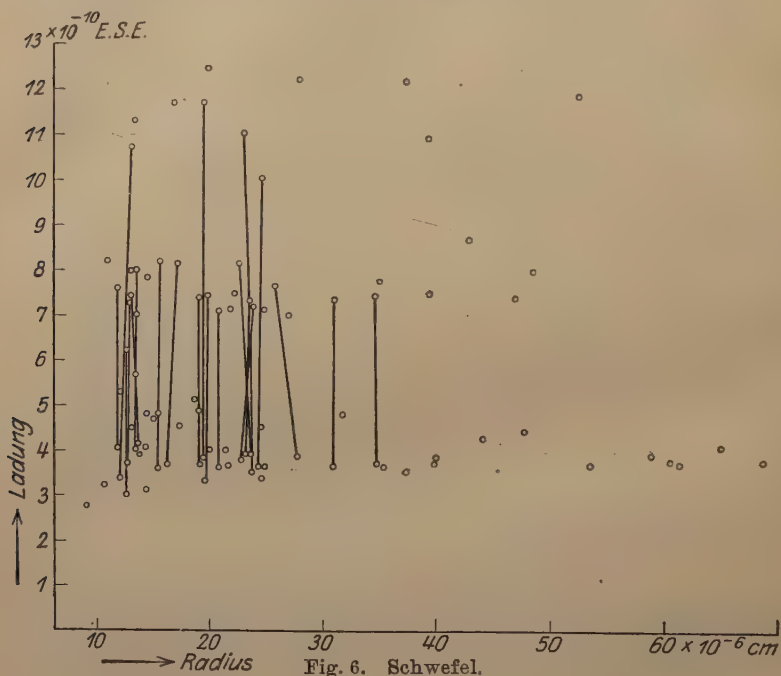


Fig. 6. Schwefel.

Häufig traten der Ausführung der Messungen Schwierigkeiten entgegen, die darin bestanden, daß die Fall- und Steigzeiten der Teilchen einen Gang aufwiesen; bei solchen Teilchen unterblieb die Auswertung.

Bei der Anwendung von 9 Atm. Gasdruck in der Kammer trat die Veränderlichkeit der Teilchen noch in erhöhtem Maße auf, so daß infolge dieser Erscheinung trotz vieler Versuche keine einwandfreien Resultate erzielt werden konnten.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse haben gezeigt, daß Unterschreitungen des Wertes $4,8 \cdot 10^{-10}$ ESE bei der Berechnung nach dem Stokes-Cunninghamschen Gesetz in gleicher Weise vorhanden sind, gleichgültig, ob

die Versuche bei Atmosphärendruck oder bei einem höheren Druck angestellt wurden. Da unter den Druckbedingungen der Einfluß des Cunninghamschen Korrektionsgliedes wegen der Verminderung der freien Weglänge der Mediumsmoleküle möglichst verringert werden konnte, so darf angenommen werden, daß die Ursache für die zu kleinen e -Werte in diesem Falle nicht an einem Versagen des Korrektionsgliedes liegt.

Will man daher überhaupt an der Anwendung des Widerstandsgesetzes zur Ermittlung der Größe e festhalten, so bleibt zur Erklärung der Unterschreitungen noch übrig, daß die Voraussetzung über die Dichte der Teilchen nicht ausnahmslos zutreffen kann.

In der oben (S. 341) zitierten Arbeit bringen Bär und Luchsinger den Nachweis, daß durch Verdampfen hergestellte Selenpartikeln sehr viel geringere Dichte haben können als die normale Dichte des Selen; weiter finden sie, daß mit abnehmendem Teilchenradius die Unterschreitungen der Elektronenladung in dem Maße zunehmen, als das Stokes-Cunninghamsche Gesetz seine Gültigkeit einbüßt, weil eben dieses Gesetz eine konstante Teilchendichte voraussetzt. Ihre Resultate stehen somit in Übereinstimmung mit dem oben mitgeteilten Beobachtungsmaterial an Quecksilber, Platin, Kupfer und Schwefel.

Eine Möglichkeit nun, etwas über die Dichte solcher Teilchen zu erfahren, auf denen zu kleine e -Werte festgestellt wurden, ist gegeben durch die Auswertung des Beobachtungsmaterials mit Hilfe der Einsteinschen Theorie der Brownschen Molekularbewegung. Aus den Werten für das mittlere Verschiebungsquadrat (λ^2), wie man sie aus der Beobachtung erhält, wurden zunächst die Radien der Teilchen berechnet, da der Wert für die Beweglichkeit nach Stokes-Cunningham gleich demselben Werte nach Einstein sein muß und hierbei die Dichte der Teilchen überhaupt nicht eingeht, es muß also sein:

$$\bar{\lambda}^2 \cdot \frac{N}{RT} = \frac{1 + Al/a}{6 \pi \mu a}.$$

Die Buchstabenbezeichnung ist die übliche.

Die nach dieser Methode aus 10 Beobachtungen sich ergebenden λ^2 sind nun mit einem relativ großen Fehler behaftet, und zwar beträgt der durchschnittliche Fehler, wenn die Beweglichkeit zu groß beobachtet wurde, etwa 25 Proz., wenn sie hingegen zu klein beobachtet wurde, was in der Regel der Fall war, bis zu etwa 100 Proz.

Immerhin erkennt man aus dem Beobachtungsmaterial nach dieser Art der Berechnung zweierlei: 1. die Radien sind viel größer als die nach dem Widerstandsgesetz berechneten an den Teilchen, an denen

nach diesem Gesetz auch zu kleine e -Werte festgestellt wurden, und 2. setzen die Unterschreitungen, die bei Anwendung des Stokes-Cunninghamschen Gesetzes beobachtet wurden, nicht wie dort bei einem bestimmten Radius ein, sondern finden sich hier bei allen Teilchengrößen vor.

Nachdem es so gelang, Kenntnis von der Größe der in Frage stehenden Teilchen zu erlangen, ist es nun möglich, auch Aufschluß über ihre Dichte zu erhalten, die sich nach dem Widerstandsgesetz ergibt:

$$s = \frac{9\mu}{2g} \cdot \frac{v_2}{a \cdot (a + Al)},$$

wo a hier die aus λ^2 gefundenen Radien sind. Man kommt dabei zu mittleren Dichten, die z. B. für Quecksilberteilchen, auf denen starke Ladungsunterschreitungen beobachtet wurden, kleiner als eins sind, während bei Anwendung des Widerstandsgesetzes die Dichte des Quecksilbers mit 13,6 angenommen wurde.

Die Regenersche¹⁾ Theorie stellt sich solche Teilchen vor als bestehend aus einem Massenkern, der von einer mehr oder weniger dicken Gasschicht umgeben ist. Über die Dimensionen dieser Gasatmosphäre läßt sich auf Grund vorliegender Versuchsergebnisse nichts aussagen, weil sich aus ihnen nur die mittlere Dichte des ganzen Teilchens berechnen läßt. Ebenso wenig kann durch diese Versuche nachgewiesen werden, ob bei den angewandten Drucken ein Einfluß dieser Drucke auf die Gashaut vorhanden ist; dies kann erst geschehen, wenn es gelingt, ein und dasselbe Teilchen bei verschiedenen großen Drucken zu beobachten.

Andere Ursachen, welche die Dichte eines durch Funkenzerstäubung erzeugten Teilchens verringern, so daß sie nicht mehr gleich der Dichte der Teilchensubstanz ist, sind zu suchen in der chemischen Veränderung des Stoffes bei der hohen Funkentemperatur. Darauf deuten die auf Kupferteilchen beobachteten e -Werte hin, die zwar von einer bestimmten Teilchengröße an ziemlich konstant gefunden wurden, aber durchweg kleiner als $4,8 \cdot 10^{-10}$ ESE, so daß man es hier sehr wahrscheinlich mit Teilchen eines leichteren Kupferoxyds zu tun hat.

Man macht also eine falsche Voraussetzung für das Stokes-Cunninghamsche Gesetz, wenn man die Dichte für alle Teilchen derselben Substanz als gleich annimmt; darin dürfte eine der wesent-

¹⁾ E. Regener, Berliner Ber. 1920, S. 632.

lichsten Fehlerquellen, die zur Beobachtung von „Subelektronen“ führten, zu suchen sein.

Als ein weiteres wichtiges Resultat ergab sich bei den Versuchen sowohl mit wie ohne Druck, daß die verschiedenen Ladungen desselben Teilchens sich stets wie ganze Vielfache der Grundladung verhielten, und zwar bei allen Teilchen, auf denen mehrere Ladungen beobachtet werden konnten, auch wenn diese Ladungen (Stokes-Cunningham) den Wert $4,8 \cdot 10^{-10}$ ESE unterschritten. Dieses Resultat befindet sich in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Millikan, Regener, Radel, Bär und Luchsinger u. a., ist jedoch unverträglich mit den Ermittlungen von R. Fürth. Auch bei der Berechnung nach Einstein resultierten in den allermeisten Fällen angenähert ganze Vielfache, wo auf einem Teilchen mehrere Ladungen beobachtet wurden; nur an ganz wenigen Teilchen traf dies nicht zu, was auf die Ungenauigkeit dieser Methode zurückzuführen ist.

Vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

Für die Anregung und Unterstützung bei der Ausführung der Arbeit sage ich den Herren Geh. Rat Prof. Dr. H. Rubens und Prof. Dr. O. von Baeyer herzlichen Dank, und ferner danke ich dem Kaiser Wilhelm-Institut für theoretische Physik für die Geldmittel, die es zu den Versuchen zur Verfügung stellte.

Über den Durchgang bewegter Moleküle durch inhomogene Kraftfelder.

Von H. Kallmann und F. Reiche in Berlin.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1921.)

Einleitung.

Im Hinblick auf Versuche, die im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie unternommen werden, erlauben wir uns, folgende Überlegungen zu publizieren.

In jüngster Zeit ist vielfach das Wesen und die Größe der Kräfte diskutiert worden, mit denen Gasmoleküle aufeinander wirken¹⁾. Hierbei werden vor allem zwei Fälle unterschieden: 1. Die einzelnen Moleküle stellen einen elektrischen Dipol mit bestimmtem konstanten Moment dar; 2. die Moleküle besitzen ursprünglich kein elektrisches Moment, und erst in der Nähe anderer Moleküle wird durch das Feld dieser Nachbarmoleküle in ihnen ein Moment erzeugt. Der Nachweis, daß ein Molekül ein konstantes Moment hat, läßt sich aus der Dispersions- und Absorptionskurve im langwelligen Gebiete erbringen, seine Größe aus dem Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstante bestimmen²⁾.

Im hiesigen Institut wird nun folgende neue Methode zum Nachweis der Dipole versucht: Es wird ein Molekülstrahl durch ein inhomogenes elektrisches Feld geschickt; dann muß, wenn die Moleküle Dipole tragen, eine merkliche Anzahl der Moleküle aus ihrer Bahn abgelenkt werden.

Die Größe der Ablenkung und die Anzahl der abgelenkten Moleküle hängt nun außer von der Größe des Moments im wesentlichen von der Drehbewegung des Moleküls ab. Um also aus gemessenen Ablenkungen quantitative Schlüsse auf molekulare Größen ziehen zu können, muß man diese Eigendrehung der Moleküle berücksichtigen. Wir haben es daher im folgenden unternommen, eine Theorie der Bewegung eines Dipols in einem inhomogenen elektrischen Felde zu geben in Abhängigkeit von seiner Eigendrehung.

Wir haben uns dabei auf den Fall beschränkt, daß das Dipolmolekül angenähert als starre Hantel betrachtet werden darf, und daß die Achse des Moments mit der Hantelachse zusammenfällt.

¹⁾ P. Debye, Phys. ZS. **21**, 178, 1920; **22**, 302, 1921. W. H. Keesom, ebenda **22**, 129, 1921.

²⁾ P. Debye, Phys. ZS. **13**, 97, 1912; Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 777, 1913.

In Strenge wird dies nur bei zweiatomigen Molekülen und gewissen langgestreckten organischen Molekülen zutreffen. Im allgemeinen müßte man aber das Molekül als starren Körper mit drei voneinander verschiedenen Hauptträgheitsmomenten betrachten und ferner annehmen, daß das elektrische Moment eine beliebige Richtung gegen die drei Hauptträgheitsachsen einnimmt. Dieser allgemeinste Fall scheint aber vorerst zu quantitativen Betrachtungen ungeeignet zu sein, denn es gehen sechs im allgemeinen unbekannte molekulare Größen ein, nämlich die drei Trägheitsmomente, die beiden Winkel, die die Richtung des Moments gegen die drei Hauptträgheitsachsen festlegen, und die Größe des Moments. In dem von uns betrachteten Falle geht nur das elektrische Moment und das Trägheitsmoment ein. Letzteres wird in vielen Fällen bekannt sein¹⁾.

Man könnte noch versuchen, sich von anderer Seite dem allgemeinen Falle zu nähern. Es wird manchmal möglich sein, das Molekül in erster Näherung als eine Kugel, d. h. als einen starren Körper mit drei gleichen Trägheitsmomenten aufzufassen; dabei ist dann die Richtung des elektrischen Moments beliebig. Die Behandlung dieses Falles muß aber für eine weitere Mitteilung zurückgestellt werden.

Im folgenden wird nun unter den genannten Voraussetzungen die Bewegung des Dipols bestimmt; dabei erhält man für den Fall kleiner und für den großer Ablenkungen geschlossene Formeln. Für den Fall mittlerer Ablenkungen wird ein graphisches Verfahren angegeben, das die Ablenkungen zu ermitteln gestattet. Bevor wir aber auf die Berechnung selbst eingehen, wollen wir noch die Frage diskutieren, mit welchen Kräften man überhaupt auf bewegte Dipole einwirken kann.

a) Läßt man einen Strahl von Dipolmolekülen durch ein inhomogenes elektrisches Feld treten, so wird die auf das Molekül ausgeübte Kraft durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\mu_e \frac{d\mathcal{E}}{ds},$$

wo s die Richtung des (stärksten) Gefälles von \mathcal{E} , μ_e die Komponente des elektrischen Moments in dieser Richtung ist.

b) Zu dieser elektrischen Ablenkung existiert nun auch das magnetische Analogon. Bewegt sich ein Molekül, das ein magnetisches Moment trägt, durch ein inhomogenes Magnetfeld \mathcal{H} , so wird die wirksame Kraft durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\mu_p \frac{d\mathcal{H}}{ds}.$$

¹⁾ A. Eucken, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 1920, S. 361.

μ_p ist dabei die Komponente des magnetischen Moments in der s -Richtung.

Das Verhältnis der beiden Kräfte im Falle b) und a) ist also gleich

$$\frac{\mu_p}{\mu_e} \cdot \frac{\frac{d\mathfrak{H}}{ds}}{\frac{d\mathfrak{E}}{ds}}.$$

Da nun die größten vorkommenden magnetischen Momente etwa zehnmal kleiner sind ¹⁾ als elektrische Momente, die durch die Ablenkungsmethode noch gut nachweisbar sind, so muß $\frac{d\mathfrak{H}}{ds}$ etwa 10mal größer sein als $\frac{d\mathfrak{E}}{ds}$, damit durch die hier skizzierte Methode auch die magnetischen Momente der Moleküle ebenso gut nachweisbar werden. Es scheint also durchaus möglich zu sein, mit dieser Methode auch magnetische Momente zu bestimmen ²⁾.

c) Außer den eben genannten Wirkungen kann man aber noch zwei weitere erwarten. Man denke sich einen Strahl von Molekülen, die elektrische Dipole tragen, durch ein homogenes elektrisches Feld hindurchtreten. Dann werden die Moleküle im Mittel ein elektrisches Moment in Richtung des Feldes besitzen. Wirkt senkrecht zu dem elektrischen Feld ein inhomogenes Magnetfeld, und zwar derart, daß die magnetische Feldstärke nur parallel dem elektrischen Felde veränderlich ist, dann wird auf den Dipol eine Kraft ausgeübt, die senkrecht zu dem magnetischen Vektor und senkrecht zur Geschwindigkeit v des Dipols steht. Sie ist durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\frac{\mu_e}{c} [v \mathfrak{H}] \frac{\left| \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x} \right|}{|\mathfrak{H}|}.$$

x ist dabei die Richtung des elektrischen Feldes.

Zu dieser Kraft besteht nun wieder das magnetische Analogon. Man denke sich den elektrischen Dipol durch einen magnetischen ersetzt, das homogene elektrische Feld durch ein homogenes Magnetfeld, das inhomogene Magnetfeld durch ein inhomogenes elektrisches Feld, so wirkt auf ein Molekül eine Kraft senkrecht zu seiner Geschwindigkeit v und zu der elektrischen Feldstärke von der Größe

$$\frac{\mu_p}{c} [v \mathfrak{E}] \frac{\left| \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial x} \right|}{|\mathfrak{E}|}.$$

¹⁾ W. Pauli, Phys. ZS. **21**, 615, 1920.

²⁾ Es sei bemerkt, daß nach Pauli (vgl. die vorige Anmerkung) die Richtung der magnetischen Momente senkrecht zur Hantelachse zu stehen scheint.

Wie die nähere Ausrechnung zeigt, bewegen sich in beiden Fällen die Moleküle angenähert in Spiralbahnen. Setzt man jedoch für die Größen μ_e , μ_p , v , \mathfrak{H} und \mathfrak{E} Werte ein, wie sie praktisch vorkommen, so zeigt sich, daß die zu erwartenden Ablenkungen so klein sind, daß ihr Nachweis heute nur schwer möglich erscheint.

Es bleiben also nur die unter a) und b) erwähnten Fälle zu behandeln. Die Theorie des Falles a) lassen wir nunmehr folgen.

Im letzten Paragraphen behandeln wir außerdem noch den Fall, daß das Molekül kein festes Moment besitzt, sondern daß sein Moment erst durch die äußere Feldstärke induziert wird.

§ 1. Formulierung des Problems und Aufstellung der Bewegungsgleichungen des Dipols.

Für die theoretische Behandlung des in der Einleitung besprochenen Effektes legen wir die folgende schematisierte Versuchsanordnung zugrunde (Fig. 1). Das zylindersymmetrische Feld wird durch den schraffierten Draht AA vom Radius ϱ und den Zylindermantel BB vom Radius R erzeugt. Der Draht besitze das Potential φ_0 , der Zylindermantel das Potential $\varphi_1 < \varphi_0$. In der Entfernung r von der Achse herrscht dann die Feldstärke

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{E}_r &= \frac{C}{r} \\ C &= \frac{\varphi_0 - \varphi_1}{\lg(R/\varrho)} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

wobei

Dabei ist vorausgesetzt, daß die Zylinderlänge groß gegen R ist.

In dieses Feld wird, in der Entfernung r_0 von der Achse, in der Richtung des gefiederten Pfeiles, ein Dipolmolekül von der Masse M und dem elektrischen Moment μ hineingeschossen. Zur Vereinfachung der Rechnung machen wir, wie in der Einleitung erwähnt, die Annahme, daß man den Dipol durch ein Hantelmodell approximieren kann, dessen Achse mit der Achse des elektrischen Moments übereinstimmt. Sein Trägheitsmoment sei J . Das Impulsmoment in Richtung der Hantelachse sei $= 0^1$).

Befindet sich der Dipol zur Zeit t im Punkte D , so sei seine Lage durch r , ϑ und φ bestimmt. Dabei ist (Fig. 2) ϑ der Winkel, den die Dipolachse (vom negativen zum positiven Pol gerechnet) mit der Richtung wachsender r bildet; das Azimut φ ist folgendermaßen

¹⁾ W. Lenz, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 632, 1919. F. Reiche, ZS. f. Phys. **1**, 283, 1920.

Bei Einführung der Konstanten β , die den Drehimpuls in der Feldrichtung darstellt, nehmen die beiden ersten Gleichungen (5) folgende Gestalt an:

$$\left. \begin{aligned} M\ddot{r} &= -\frac{\mu C}{r^2} \cos \vartheta \\ J\ddot{\vartheta} &= -\frac{\mu C}{r} \sin \vartheta + \frac{\beta^2 \cos \vartheta}{J \sin^3 \vartheta} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

§ 2. Die Methode der Lösung.

Um eine Lösung der Gleichungen (6) zu ermöglichen, benutzen wir das folgende Näherungsverfahren: Wir integrieren die zweite Gleichung bei konstantem r und erhalten dadurch, für jeden Wert von r , $\cos \vartheta$ als elliptische Funktion von t . Wir bilden dann den zeitlichen Mittelwert von $\cos \vartheta$ über eine Periode und setzen diesen Mittelwert, der eine Funktion von r ist, in die erste Gleichung (6) ein, die dadurch die einfache Form $\ddot{r} = f(r)$ annimmt. Die Berechtigung zur Anwendung dieser Methode sehen wir darin, daß in allen praktisch in Frage kommenden Fällen der Dipol eine große Zahl von Drehungen ausführt in der Zeit, während der sich r relativ nur sehr wenig ändert.

Um dies zu zeigen, genügt es, zu beweisen, daß auch im günstigsten Falle, d. h. wenn \dot{r} am größten ist,

$$\dot{r}\tau \ll r. \quad (7)$$

Dabei ist τ , die Dauer einer vollständigen Umdrehung des Dipols, von der Größenordnung

$$\tau \sim \sqrt{\frac{2\pi^2 J}{L_r}},$$

wo L_r die Rotationsenergie bedeutet. Ferner ist $\dot{r} = \sqrt{\frac{2L_t}{M}}$, wo L_t die radiale Translationsenergie ist. Also schreibt sich (7) in der Form:

$$\sqrt{L_t} \ll \frac{r}{2\pi} \sqrt{\frac{L_r M}{J}}.$$

Nun ist aber J von der Größenordnung Md^2 , wo d eine Länge von der Größenordnung des Moleküldurchmessers ist. Also folgt:

$$\sqrt{L_t} \ll \frac{r}{2\pi d} \sqrt{L_r}. \quad (8)$$

Den größtmöglichen Wert für L_t erhalten wir, wenn der Dipol dauernd parallel dem Felde liegt, also $\cos \vartheta = 1$ ist. Dann ist nach (6)

$$r = -\frac{\mu C}{Mr^2},$$

woraus

$$L_t = \frac{M}{2} \dot{r}^2 = \mu C \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right)$$

folgt. Hierbei ist angenommen, daß für $t = 0$: $r = r_0$ und $\dot{r} = 0$ ist. Für r setzen wir den kleinsten Wert ϱ ein und vernachlässigen $1/r_0$ gegen $1/\varrho$; dann ergibt sich

$$L_t = \frac{\mu C}{\varrho}. \quad (9)$$

Für L_r setzen wir den Quantenwert

$$L_r = \frac{n^2 h^2}{8 \pi^2 J}, \quad (10)$$

wobei n eine ganze Zahl und h die Plancksche Konstante bedeutet. Dann ist die Ungleichung (8) sicher erfüllt, wenn:

$$\frac{4 \pi^2}{h} \sqrt{\frac{2 \mu C J}{\varrho}} \leq \frac{r}{d}. \quad (11)$$

r ist von der Größenordnung 0,1 cm; d von der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-6} cm. Setzen wir für μ den größten in der Literatur vorkommenden Wert¹⁾ $\mu = 2,6 \cdot 10^{-18}$ (H_2O), ferner $\varphi_0 - \varphi_1 = 2 \cdot 10^5$ Volt $= 6,7 \cdot 10^2$ (absolute Einheiten), $\varrho = \frac{1}{2}$ mm $= 5 \cdot 10^{-2}$ cm, $R/\varrho = 40$, $h = 6,5 \cdot 10^{-27}$, so folgt aus der Ungleichung (11), daß das Molekulargewicht P der Dipolsubstanz der Bedingung

$$P \leq 10^4 \quad (12)$$

genügen muß, die wohl immer erfüllt ist.

§ 3. Allgemeine Berechnung des Mittelwertes von $\cos \vartheta$.

Aus (4) oder der zweiten Gleichung (6) folgt für konstantes r unter den in § 2 gemachten Voraussetzungen:

$$\frac{J}{2} \dot{\vartheta}^2 + \frac{\beta^2}{2 J \sin^2 \vartheta} - \frac{\mu C}{r} \cos \vartheta = E', \quad (13)$$

wo E' die Energie des Dipols bei konstantem r ist.

¹⁾ M. Jona, Phys. ZS. 20, 14, 1919.

Setzen wir abkürzend:

$$\left. \begin{aligned} z &= -\cos \vartheta \\ \frac{\mu C}{r E'} &= \alpha \\ \frac{\beta^2}{2 J E'} &= p^2 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

so wird

$$\left. \begin{aligned} \dot{z}^2 &= \frac{2 E'}{J} \Phi(z) \\ \Phi(z) &= (1 - z^2)(1 - \alpha z) - p^2 \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Sind $z_1 \geq z_2 \geq z_3$ die Wurzeln von $\Phi(z) = 0$, so läßt sich leicht zeigen, daß z_1 stets $\geq +1$ ist, während z_2 und z_3 stets zwischen (-1) und $(+1)$ liegen¹⁾. z schwankt daher während des Verlaufes der Bewegung zwischen z_3 und z_2 periodisch hin und her.

Die Lösung von (15) ist²⁾:

$$\frac{E'}{2J} (\alpha z - 1/3) = \wp(t + \omega_3). \quad (16)$$

Dabei ist \wp (vgl. die unten zitierte Arbeit von Hettner) die bekannte Weierstrasssche elliptische Funktion mit den beiden Perioden $2\omega_1$ (reell) und $2\omega_3$ (imaginär).

Aus (16) folgt für den zeitlichen Mittelwert von $\cos \vartheta$

$$\overline{\cos \vartheta} = -\bar{z} = -\frac{1}{2\omega_1} \int_0^{2\omega_1} z dt = -\frac{1}{2\omega_1} \left[\frac{2J}{\alpha E'} \int_0^{2\omega_1} \wp(t + \omega_3) dt + \frac{2\omega_1}{3\alpha} \right]$$

oder

$$\overline{\cos \vartheta} = -\frac{1}{3\alpha} + \frac{\pi^3 J}{6\alpha E' \omega_1^3} \left[1 - 24 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n e^{2n\pi i \omega_3/\omega_1}}{1 - e^{2n\pi i \omega_3/\omega_1}} \right] \quad (17)$$

Die beiden Perioden $2\omega_1$ und $2\omega_3$ werden aus den Wurzeln der Gleichung $\Phi(z) = 0$ bekanntlich in folgender Weise gewonnen:

Führt man die drei Größen e_1 , e_2 und e_3 ein durch die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} e_1 &= \wp(\omega_1) &= \frac{E'}{2J} (\alpha z_1 - 1/3) \\ e_2 &= \wp(\omega_1 + \omega_3) &= \frac{E'}{2J} (\alpha z_2 - 1/3) \\ e_3 &= \wp(\omega_3) &= \frac{E'}{2J} (\alpha z_3 - 1/3) \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

¹⁾ Ist E' und daher α und $p^2 > 0$, so liegt, falls $p^2 < 1$ ist, z_3 zwischen (-1) und 0 , z_2 zwischen 0 und $(+1)$. Ist aber $p^2 > 1$, so liegen z_2 und z_3 zwischen (-1) und 0 . Ebenso liegen z_2 und z_3 zwischen (-1) und 0 , falls E' , α , $p^2 < 0$ sind.

²⁾ G. Hettner, ZS. f. Phys. 2, 349, 1920.

wobei

$$e_1 + e_2 + e_3 = 0,$$

so sind ω_1 und ω_3 aus den Gleichungen

$$\omega_1 = \frac{K}{\sqrt{e_1 - e_3}}; \quad \frac{\omega_3}{\omega_1} = i \frac{K'}{K} \quad (19)$$

zu bestimmen. Dabei bedeuten K bzw. K' die vollständigen elliptischen Integrale erster Gattung mit den Moduln:

$$k = \sqrt{\frac{e_2 - e_3}{e_1 - e_3}} \quad \text{bzw.} \quad k' = \sqrt{1 - k^2} = \sqrt{\frac{e_1 - e_2}{e_1 - e_3}}. \quad (20)$$

Kennt man also die drei Wurzeln der Gleichung $\Phi(z) = 0$ als Funktionen der beliebigen Konstanten μ , C , J , E' und β , so liefern die Gleichungen (17) bis (20) den zu diesen Werten gehörigen Mittelwert von $\cos \vartheta$ als Funktion von r .

Dabei ist E' überall als Funktion von r anzusehen, und zwar ist E' gleich $E - M/2\dot{r}^2$, wo E die während der Bewegung konstante Gesamtenergie darstellt.

Benutzt man für $\int_0^{2\omega_1} \wp(t + \omega_3) dt$ nicht die in (17) gegebene Reihenentwicklung, sondern nach H. A. Schwarz¹⁾ die Form:

$$\int_0^{2\omega_1} \wp(t + \omega_3) dt = -2\sqrt{e_1 - e_3} \left\{ \mathcal{E} - \frac{e_1}{e_1 - e_3} K \right\},$$

so folgt nach kurzer Zwischenrechnung:

$$\overline{\cos \vartheta} = (z_1 - z_3) \frac{\mathcal{E}}{K} - z_1. \quad (17a)$$

Dabei ist \mathcal{E} das vollständige elliptische Integral zweiter Gattung.

Der Modul von \mathcal{E} und K läßt sich in der Form

$$k = \sqrt{\frac{z_2 - z_3}{z_1 - z_3}} \quad (20a)$$

schreiben.

§ 4. Der Spezialfall $|\alpha| \ll 1$.

Im allgemeinen läßt sich $\cos \vartheta$ nicht in geschlossener Form als Funktion von r angeben. Wir behandeln darum zunächst den Fall $|\alpha| \ll 1$. In diesem Falle ist α positiv, da α stets zwischen 0 und ∞ oder zwischen $(-\infty)$ und (-1) liegt (vgl. § 7). Wieweit die Bedingung, daß $|\alpha|$ klein gegen 1 ist, in praktischen Fällen erfüllt ist,

¹⁾ H. A. Schwarz, Formeln und Lehrsätze zum Gebrauch der elliptischen Funktionen, S. 34, Formel (2).

werden wir im nächsten Paragraphen betrachten. Ferner zeigen wir dort auch, daß im Falle $|\alpha| \ll 1$ die Translationsenergie L_t klein ist gegen die Rotationsenergie L_r . Daher sind wir berechtigt, hier E' als unabhängig von r anzusehen und es in erster Näherung mit E zu identifizieren.

Die Wurzeln der Gleichung $\Phi(z) = 0$ sind in diesem Spezialfalle mit genügender Näherung:

$$z_1 = \frac{1}{\alpha} + p^2 \alpha; \quad z_2 = q - \frac{p^2}{2} \alpha; \quad z_3 = -q - \frac{p^2}{2} \alpha, \quad (21)$$

wo

$$q = \sqrt{1 - p^2}.$$

Daraus folgt nach (18):

$$\left. \begin{aligned} e_1 &= \frac{E}{2J} (z_3 + \alpha^2 p^2); \quad e_2 = \frac{E}{2J} \left(\alpha q - \frac{p^2 \alpha^2}{2} - \frac{1}{3} \right); \\ e_3 &= \frac{E}{2J} \left(-\alpha q - \frac{p^2 \alpha^2}{2} - \frac{1}{3} \right) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

und daraus für k und k' nach (20):

$$k = \sqrt{\frac{2\alpha q}{1 + \alpha q + \frac{3}{2} p^2 \alpha^2}} \simeq \sqrt{\frac{2\alpha q}{1 + \alpha q}}; \quad k' \simeq \sqrt{\frac{1 - \alpha q}{1 + \alpha q}}. \quad (23)$$

Ferner:

$$K = \frac{\pi}{2} \left\{ 1 + \left(\frac{1}{2} \right)^2 k^2 + \left(\frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4} \right)^2 k^4 + \dots \right\}.$$

Also nach (19):

$$\frac{1}{\omega_1^2} = \frac{e_1 - e_3}{K^2} \simeq \frac{2E}{\pi^2 J} \left\{ 1 + \frac{3}{2} \alpha^2 \left(p^2 - \frac{q^2}{4} \right) \right\}. \quad (24)$$

Weiter ist¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} e^{\pi i \omega_3 / \omega_1} &= e^{-\pi K'/K} = \frac{\xi}{2} + 2 \left(\frac{\xi}{2} \right)^5 + \dots \\ \xi &= \frac{1 - \sqrt{k'}}{1 + \sqrt{k'}} \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

wo

Aus (25) und (23) folgt:

$$\xi \simeq \frac{\alpha q}{4}$$

und daher

$$e^{\pi i \omega_3 / \omega_1} \simeq \frac{1}{8} \alpha q. \quad (26)$$

Also

$$24 \sum_1^{\infty} \frac{n e^{2n\pi i \omega_3 / \omega_1}}{1 - e^{2n\pi i \omega_3 / \omega_1}} \simeq \frac{3}{8} \alpha^2 q^2. \quad (27)$$

¹⁾ H. A. Schwarz, l. c., S. 56, Formel (5) und (6).

Aus (17), (24) und (27) folgt:

$$\overline{\cos \vartheta} = \frac{\alpha}{4} (3p^2 - 1). \quad (28)$$

Dasselbe Ergebnis folgt natürlich auch aus (17 a).

§ 5. Fortsetzung; Gültigkeitsbereich des Falles $|\alpha| \ll 1$.

Indem wir den in (28) gefundenen Mittelwert von $\cos \vartheta$ in die erste der Gleichungen (6) einführen, folgt unter Beachtung von (14):

$$M\ddot{r} = - \frac{\mu^2 C^2 (3p^2 - 1)}{E} \cdot \frac{1}{r^3}. \quad (29)$$

Hieraus ergibt sich, daß nur für:

$$\left. \begin{aligned} p^2 &> \frac{1}{3} \\ \beta^2 &> \frac{2}{3} JE \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

der Dipol in das Feld hineingezogen wird, also sich dem Draht nähert. In allen anderen Fällen — natürlich gilt dies nur für $|\alpha| \ll 1$ —, insbesondere in dem Falle $\beta = 0$ findet eine Abstoßung des Dipols von dem Drahte statt. $\beta = 0$ stellt eine Bewegung dar, bei der der Dipol in einer vertikalen oder horizontalen Schnittebene des Zylinders rotiert.

Wir beschränken uns hier auf den wichtigeren Fall der „Anziehung“, da bei diesem sich offenbar größere Ablenkungen des Dipols erzielen lassen, als im Falle der Abstoßung. Der Dipol wird nämlich im Falle der Anziehung in Gebiete immer wachsender Feldstärke hineingezogen.

Aus (29) folgt nach einmaliger Integration:

$$\dot{r} = - \frac{\mu C \sqrt{3p^2 - 1}}{\sqrt{EM}} \cdot \sqrt{\frac{1}{r^3} - \frac{1}{r_0^3}} \quad (31)$$

und nach nochmaliger Integration:

$$t = \frac{r_0}{\mu C} \sqrt{\frac{EM}{3p^2 - 1}} \cdot \sqrt{r_0^3 - r^3}. \quad (32)$$

Dies ist das Zeitintervall, während dessen sich der Dipol, von der Entfernung r_0 an, bis auf die Entfernung r dem Drahte nähert.

Ist s die Strecke, die der Dipol parallel der Drahtachse in der Zeit t durchflogen hat, und v seine Geschwindigkeit in dieser Richtung, so folgt aus (32) für die Ablenkung, die er auf dem Wege s erleidet:

$$|Ar| = r_0 - r = r_0 - \sqrt{r_0^3 - \frac{s^2 \mu^2 C^2 (3p^2 - 1)}{v^2 r_0^2 EM}}. \quad (33)$$

Die beiden Integrationskonstanten der Bewegungsgleichungen, β und E , sind nach der Quantentheorie durch folgende Ausdrücke gegeben:

$$\left. \begin{aligned} \beta &= \frac{n_2 h}{2 \pi} \\ E &= \frac{(n_1 + n_2)^2 h^2}{8 \pi^2 J} \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

also

$$p^2 = \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right)^2,$$

wo h die Plancksche Konstante bedeutet und die Quantenzahlen n_1 und n_2 durch die Quantenbedingungen

$$\left. \begin{aligned} \int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi &= 2\pi\beta = n_2 h \\ \oint p_\vartheta d\vartheta &= \oint J \dot{\vartheta} d\vartheta = n_1 h \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

gegeben sind. In dem Ausdrucke für die Energie sind die Glieder, die vom Felde herrühren, da sie von der Größenordnung α^2 sind¹⁾, fortgelassen.

Die Geschwindigkeit v des Dipols längs der Achse kann bei einer bestimmten Temperatur T der den Molekularstrahl erzeugenden Substanz von vornherein jeden Wert zwischen 0 und ∞ annehmen. Wir wollen im folgenden den wahrscheinlichsten Wert benutzen. Nimmt man mit O. Stern²⁾ an, daß die Verteilung der Geschwindigkeiten im Molekularstrahl durch den Ausdruck: $\text{const } e^{-\frac{Mv^2}{2kT}} v^3 dv$ gegeben ist, so ergibt sich für den wahrscheinlichsten Wert von v :

$$v_w = \sqrt{\frac{3kT}{M}}. \quad (36)$$

Aus (32), (33), (34), (36) folgt:

$$s = \frac{r_0 h}{2 \pi \mu C} \sqrt{\frac{3kT}{2J}} \frac{n_1 + n_2}{\sqrt{3 \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 - 1}} \sqrt{r_0^2 - r^2} \quad (37)$$

oder

$$Ar = r_0 - \sqrt{r_0^2 - \frac{8 \pi^2 J s^2 \mu^2 C^2}{3 k T r_0^3 h^2} \cdot \frac{3 \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 - 1}{(n_1 + n_2)^3}}. \quad (38)$$

¹⁾ G. Hettner, l. c.

²⁾ O. Stern, ZS. f. Phys. **3**, 417, 1920.

Aus (30) und (34) folgt für die Bedingung der „Anziehung“:

$$\left. \begin{array}{l} n_2 (\sqrt{3} - 1) > n_1 \\ 0,732 n_2 > n_1 \end{array} \right\} \quad (39)$$

oder

Die Voraussetzung der Rechnungen dieses und des vorhergehenden Paragraphen war die; daß $|\alpha| \ll 1$ ist, d.h. daß

$$\left. \begin{array}{l} \alpha \ll \varepsilon \\ \varepsilon \ll 1 \end{array} \right\} \quad (40)$$

wo

Nun ist nach (14) und (34):

$$\alpha = \frac{8 \pi^2 \mu C J}{r (n_1 + n_2)^2 h^2}. \quad (41)$$

Also ist (40) sicher erfüllt, wenn

$$n (= n_1 + n_2) \geq \sqrt{\frac{8 \pi^2 \mu C J}{\varepsilon q h^2}}. \quad (42)$$

Setzt man

$$\sqrt{\frac{8 \pi^2 \mu C J}{\varepsilon q h^2}} = Z - \xi, \quad (43)$$

wobei Z eine ganze Zahl, ξ ein echter Bruch ist, so muß also

$$n \geq Z \quad (44)$$

sein. Schreiben wir die Bedingung $|\alpha| \ll 1$ in der Form

$$\frac{8 \pi^2 \mu C J}{q n^2 h^2} \ll 1,$$

so zeigt der Vergleich mit (9) und (10), daß hier in der Tat

$$\frac{L_t}{L_r} \ll 1,$$

woraus die Berechtigung folgt, E' in erster Näherung $= E$ zu setzen.

§ 6. Die Verteilung der Quantenzustände des Dipols.

Um aus den entwickelten Formeln praktische Schlüsse ziehen zu können, muß man feststellen, mit welcher Häufigkeit die verschiedenen durch n_1 und n_2 charakterisierten Quantenzustände vorkommen.

Da im Molekularstrahl keine Zusammenstöße der Dipole untereinander stattfinden, und da die Quantenzahlen adiabatische Invarianten sind, so wird die Verteilung der Quantenzustände im Felde dieselbe sein, wie die Verteilung der Quantenrotationen außerhalb des Feldes. Macht man die Annahme, daß sich bei der Verdampfung die

normale kanonische Verteilung einstellt, so ist die Zahl der Dipole, deren Quantensumme $n_1 + n_2 = n$ beträgt¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} N_n &= N \frac{n e^{-\sigma n^2}}{\sum_0^\infty n e^{-\sigma n^2}} \\ \sigma &= \frac{\hbar^2}{8 \pi^2 J k T} \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

wo

und N die Gesamtzahl aller auftreffenden Dipole bedeutet. Die Zahl der Dipole, die der Bedingung (44) genügt, ist also

$$N_{n \geq z} = N \frac{\sum_0^\infty n e^{-n^2 \sigma}}{\sum_0^\infty n e^{-n^2 \sigma}}$$

oder, da in allen hier in Frage kommenden Fällen $\sigma \ll 1$ ist,

$$N_{n \geq z} = N \frac{\int_0^\infty n e^{-n^2 \sigma} dn}{\int_0^\infty n e^{-n^2 \sigma} dn} = N e^{-z^2 \sigma}. \quad (46)$$

Wählt man der Vereinfachung halber in (43) die Größe ε so, daß $\xi = 0$ wird, so folgt

$$N_{n \geq z} = N e^{-\frac{\mu C}{\varepsilon Q k T}}. \quad (47)$$

Nun ist, wie ein Vergleich mit den Rechnungen am Schluß des § 2 zeigt, die Größe $\frac{\mu C}{Q k T}$ für Temperaturen $T \geq 300^\circ$ abs. klein gegen 1, also etwa

$$\left. \begin{aligned} \frac{\mu C}{Q k T} &\ll \delta \\ \delta &\ll 1 \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

Daher ist der Exponent der e -Funktion in (47) höchstens $= \delta/\varepsilon$. Macht man die naheliegende Annahme $\delta \sim \varepsilon$, so ist $N_{n \geq z}$ mindestens gleich $N/3$ (rund).

Wir sehen daraus, daß wir mit der Bedingung (44) einen beträchtlichen Teil aller Moleküle umfassen. Es bleibt dagegen noch näher zu erörtern, inwieweit die so umfaßten Moleküle noch merkliche Ablenkungen aufweisen. Aus (38) erkennt man, daß bei gegebenen

¹⁾ F. Reiche, Ann. d. Phys. 58, 681, 1919. H. Kallmann, Diss. Berlin 1920. N. Bohr, Abhandlungen über Atombau, S. 147. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1921.

Werten von r_0 , J , s , μ , C , T die Ablenkung $|\Delta r|$ um so größere Beträge annimmt, je größer der Ausdruck

$$\frac{3\left(\frac{n_2}{n_1 + n_2}\right)^2 - 1}{(n_1 + n_2)^2} = \frac{3p^2 - 1}{n^2}$$

ist. Im folgenden geben wir eine Tabelle an, in der die verschiedenen möglichen Werte dieses Ausdrucks eingetragen sind, und zwar nur die, die der Nebenbedingung (39) genügen („Anziehung“).

n_2	n_1	$n = n_1 + n_2$	$\frac{3p^2 - 1}{n^2}$
1	0	1	2
2	0, 1	2, 3	$\frac{1}{2}, \frac{1}{27}$
3	0, 1, 2	3, 4, 5	$\frac{2}{9}, \frac{11}{256}, \frac{2}{625}$
4	0, 1, 2	4, 5, 6	$\frac{1}{8}, \frac{23}{625}, \frac{1}{108}$
5	0, 1, 2, 3	5, 6, 7, 8	$\frac{2}{25}, \frac{13}{432}, \frac{26}{2401}, \frac{11}{4096}$
6	0, 1, 2, 3, 4	6, 7, 8, 9, 10	$\frac{1}{18} \dots$
7	0, 1, 2, 3, 4, 5	7, 8, 9, 10, 11, 12	$\frac{2}{49} \dots$
8	0, 1, 2, 3, 4, 5	8, 9, 10, 11, 12, 13	$\frac{1}{82} \dots$

Die Tabelle zeigt, daß $\frac{3p^2 - 1}{n^2}$ die größten Werte für den Fall $n_1 = 0$ annimmt. Erst für $n_1 = 0$; $n_2 = 8$ unterschreitet dieser Wert den höchsten Wert ($\frac{1}{27}$) der Fälle $n_1 \neq 0$.

$n_1 = 0$ bedeutet nach (35) $\vartheta = \text{const} = \vartheta_0$, d. h. es ist dies der Fall, bei dem der Dipol eine reine Präzession um die Feldrichtung mit dem Öffnungswinkel ϑ_0 beschreibt. Die Tabelle lehrt also, daß diese Fälle der reinen Präzession eine die übrigen Fälle überragende Anziehung aufweisen. Wir wollen daher im folgenden den Fall der reinen Präzession gesondert behandeln, um so mehr, als wir dabei imstande sind, uns von der einschränkenden Bedingung $|\alpha| \ll 1$ freizumachen.

§ 7. Die reine Präzessionsbewegung des Dipols.

Der Fall der reinen Präzession ist dadurch charakterisiert, daß die beiden Wurzeln z_2 und z_3 der Gleichung $\Phi(z) = 0$ [siehe (15)]

zusammenfallen. Bezeichnen wir diese Doppelwurzel mit z_0 , so muß z_0 den beiden Gleichungen

$$\begin{aligned}\Phi(z_0) &= 0 \\ \Phi'(z_0) &= 0\end{aligned}\quad (49)$$

genügen. Aus der zweiten Gleichung folgt:

$$z_0 = \frac{1 \pm \sqrt{1 + 3\alpha^2}}{3\alpha} \quad (50^1)$$

Setzen wir den aus $\Phi'(z_0) = 0$ folgenden Wert von α :

$$\alpha = \frac{2z_0}{3z_0^2 - 1}$$

in die erste Gleichung (49) ein, so folgt nach kurzer Rechnung

$$\left. \begin{aligned} (1 - z_0^2)^2 + 2\lambda z_0 &= 0 \\ \text{wo } \lambda = \frac{p^2}{\alpha} = \frac{\beta^2 r}{2J\mu C} = \frac{n_2^2 h^2 r}{8\pi^2 J\mu C} \end{aligned} \right\} \quad (51)$$

Schreibt man die Energiegleichung (13) hier in der Form:

$$E' = \frac{\beta^2}{2J(1 - z_0^2)(1 - \alpha z_0)},$$

so ergibt eine einfache Diskussion, unter Benutzung von (50), das

folgende Resultat: Ist E' und daher $\alpha > 0$, so ist $z_0 = \frac{1 - \sqrt{1 + 3\alpha^2}}{3\alpha}$,

und zwar nimmt z_0 alle Werte zwischen 0 und $\left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$ an, wenn α

von 0 bis $(+\infty)$ läuft. An der Stelle $E' = 0$ springt α von $(+\infty)$

nach $(-\infty)$. Ist E' und $\alpha < 0$, so gilt für z_0 der Ausdruck:

$z_0 = \frac{1 + \sqrt{1 + 3\alpha^2}}{3\alpha}$, und zwar nimmt alle z_0 Werte von $\left(-\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$

bis (-1) an, wenn α von $(-\infty)$ bis (-1) läuft.

In jedem Fall ist $z_0 = -\cos \vartheta_0$ durch (51) als Funktion von λ , d. h. von r , gegeben. Physikalisch von Bedeutung ist natürlich nur diejenige Lösung von (51), die zwischen 0 und (-1) liegt. Diese wird dann in die erste Gleichung (6) eingesetzt.

¹⁾ Setzt man den Wert (50) für z_0 in die erste Gleichung (49) ein, so folgt nach einiger Rechnung die Gleichung

$$\left(\frac{27}{4}\lambda^2 - 1\right)y^4 - 9\lambda y^3 + 2y^2 + \lambda y - 1 = 0$$

wo $y = \frac{\mu C}{r E'}$ ist. Diese Gleichung bestimmt für den Fall $n_1 = 0$ die Energie E' als Funktion der Quantenzahl n_2 für jeden Wert von r .

Es läßt sich zeigen, daß man die Lösung der Gleichung (51) in erster Näherung durch

$$\left. \begin{aligned} z_0 &= -\left(1 - \sqrt{\frac{\lambda}{2}}\right) && \text{für } 0 \leq \lambda \leq \frac{1}{2} \\ z_0 &= -\frac{1}{2}(\sqrt{\lambda^2 + 2} - \lambda) && \text{für } \lambda \geq \frac{1}{2} \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

darstellen kann.

Die Abweichungen dieser Annäherungen von dem wahren Verlauf der Funktion $z_0(\lambda)$ zeigt Fig. 3, in der der wahre Verlauf durch die ausgezogene Kurve, die Annäherungen durch Kreuze dargestellt sind.

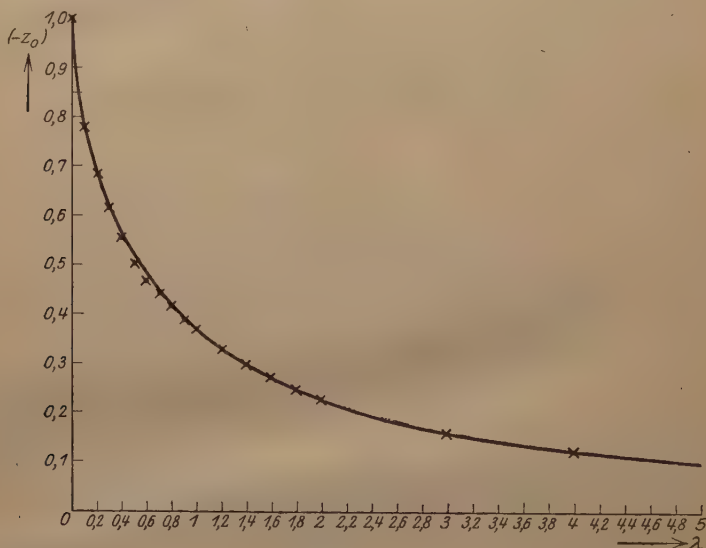


Fig. 3.

§ 8. Fortsetzung; Näherungsverfahren.

Wir betrachten zuerst das Intervall $0 \leq \lambda \leq \frac{1}{2}$. Setzt man den entsprechenden Wert aus (52) in (6) ein, so folgt:

$$\ddot{r} = -\frac{\mu C}{M} \left(\frac{1}{r^2} - \sqrt{\frac{\lambda_0}{2r_0}} \cdot r^{-\frac{3}{2}} \right). \quad (53)$$

Dabei ist

$$\lambda_0 = \frac{\lambda}{r} r_0 = \frac{n_2^2 h^2 r_0}{8 \pi^2 J \mu C}. \quad (54)$$

Die einmalige Integration dieser Gleichung liefert:

$$\dot{r} = -\sqrt{\frac{2\mu C}{M}} \sqrt{\frac{1}{r} - \sqrt{\frac{2\lambda_0}{r_0}} \cdot r^{-\frac{1}{2}} - \frac{1 - \sqrt{2\lambda_0}}{r_0}}. \quad (55)$$

Hieraus nach nochmaliger Integration, wenn man wieder

$$t = \frac{s}{v_w} = s \sqrt{\frac{M}{3kT}}$$

setzt:

$$= - \left\{ \frac{3kT}{2\mu C} \frac{1}{2(1-\sqrt{2\lambda_0})} \left\{ \frac{2-2\sqrt{2\lambda_0}+3\lambda_0}{(1-\sqrt{2\lambda_0})^3} \arccos \left(\frac{\left(\frac{r}{r_0}\right)^2 \sqrt{2(1-\sqrt{2\lambda_0})} + \sqrt{\lambda_0}}{\sqrt{2-1\lambda_0}} \right) \right. \right. \\ \left. \left. - \left[3 \frac{1}{1-\sqrt{2\lambda_0}} - 2 \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 \right] \sqrt{1-\sqrt{2\lambda_0}} \left(\frac{r}{r_0}\right)^{\frac{1}{2}} - (1-\sqrt{2\lambda_0}) \frac{r}{r_0} \right\} \right\} \quad (56)$$

Diese Gleichung gibt an, welche Strecke s der Dipol bei gegebenen J, μ, C, r_0, T, n_2 durch das Feld (parallel der Achse) fliegen muß, damit er eine Ablenkung $\Delta r = r_0 - r$ erfährt. Speziell stellen wir die Frage: wie groß muß s werden, damit der Dipol bis zum Draht gelangt. Kann man dabei $\frac{Q}{r_0} \ll 1$ setzen, so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} s_0 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3kTr_0^3}{2\mu C}} \cdot F(\lambda_0) \\ F(\lambda_0) &= \frac{1}{(1-\sqrt{2\lambda_0})} \left\{ \frac{2-2\sqrt{2\lambda_0}+3\lambda_0}{(1-\sqrt{2\lambda_0})^3} \arccos \left(\frac{\sqrt{\lambda_0}}{\sqrt{2-\sqrt{\lambda_0}}} \right) - 3 \frac{\sqrt{2\lambda_0}}{1-\sqrt{2\lambda_0}} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

In Figur 4 ist $F(\lambda_0)$ in dem in Frage kommenden Gebiet zwischen $\lambda_0 = 0$ und $\lambda_0 = \frac{1}{2}$ aufgezeichnet.

In dem Intervall $\lambda \geq \frac{1}{2}$ benutzen wir die zweite Näherungsformel in (52). Dann wird

$$\ddot{r} = - \frac{\mu C}{2M} \left[\frac{\sqrt{\lambda_0^2 \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 + 2}}{r^2} - \frac{\lambda_0}{r_0 r} \right]$$

woraus durch einmalige Integration folgt:

$$\dot{r}^2 = \frac{\mu C \lambda_0}{M r_0} \left\{ \sqrt{1 + \frac{2}{\lambda_0^2} \left(\frac{r_0}{r}\right)^2} - \lg \left[\frac{1 + \sqrt{1 + \frac{2}{\lambda_0^2} \left(\frac{r_0}{r}\right)^2}}{1 + \sqrt{1 + \frac{2}{\lambda_0^2}}} \right] - \sqrt{1 + \frac{2}{\lambda_0^2}} \right\} \quad (58)$$

Die zweite Integration gelingt nicht in geschlossener Form. Sie müßte graphisch oder durch Näherungsverfahren ausgeführt werden.

Im Falle großer Werte von λ folgt aus (52)

$$z_0 = - \frac{1}{2\lambda}.$$

Wie aus (41) erkennbar, deckt sich also der Fall großer λ mit dem schon behandelten Fall $|\alpha| \ll 1$. Es wird nämlich hier, für $n_1 = 0$,

$$\alpha = \frac{1}{\lambda}.$$

§ 9. Allgemeine Behandlung des Präzessionsfalles.

In praktischen Fällen kann λ während der Bewegung des Dipols ganz in dem Gebiet $0 \leq \lambda \leq \frac{1}{2}$ liegen (wenn nämlich $\lambda_0 \leq \frac{1}{2}$ ist), dann läßt sich Formel (56) oder (57) verwenden. Oder es kann der Fall eintreten, daß auch der kleinste vorkommende Wert von λ , also $\lambda_{\min} = \frac{n_2 \hbar^2 Q}{8 \pi^2 J \mu C}$, noch groß ist (etwa > 5); dann läßt sich Formel (37) verwenden, in der, für den hier vorliegenden Präzessionsfall, $n_1 = 0$ zu setzen ist. Es kann schließlich λ ganz in dem Mittelgebiet liegen; dann ist die weitere Rechnung an (58) anzuschließen.

Es kann aber andererseits der Fall eintreten, daß λ während der Bewegung von dem einen der drei Gebiete in das benachbarte über-

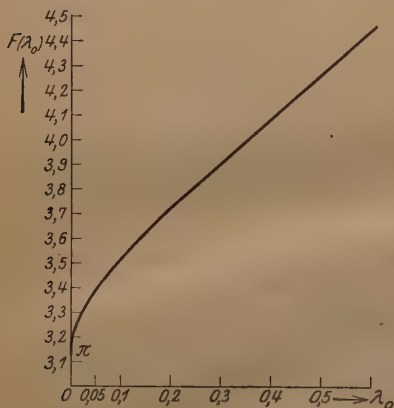


Fig. 4.

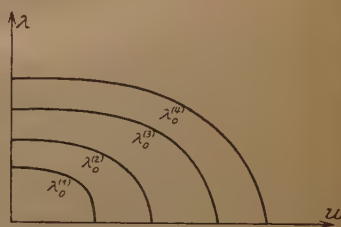


Fig. 5.

tritt. Dann kann man so vorgehen, daß man die behandelten Näherungen aneinanderschließt. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der Dipol in das Gebiet der kleineren λ mit einer Anfangsgeschwindigkeit eintritt und daher die obigen Formeln entsprechend zu modifizieren sind. Für diesen letzten Fall läßt sich zur Auswertung experimenteller Befunde vielleicht besser folgendes graphische Verfahren verwerten. Wir knüpfen dazu an die erste Gleichung (6) an, die wir folgendermaßen schreiben:

$$M\ddot{r} = \frac{\mu C}{r^2} s_0(\lambda). \quad (59)$$

Dabei ist z_0 als Funktion von λ (also auch von r) durch die Gleichung (51) bzw. durch Fig. 3 gegeben. Setzt man

$$\frac{z_0(\lambda)}{\lambda^2} = f(\lambda), \quad (60)$$

ersetzt man t in der Differentialgleichung (59) wieder durch $s \sqrt{\frac{M}{3 k T}}$, so geht (59) über in

$$\frac{d^2 \lambda}{d u^2} = f(\lambda), \quad (61)$$

wo

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{s}{S} \\ S &= \mu C \sqrt{3 k T} \left(\frac{8 \pi^2 J}{n_2^2 h} \right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \right\} \quad (62)$$

Da $z_0(\lambda)$ und daher auch $f(\lambda)$ graphisch (oder tabellarisch) bekannt ist, so läßt sich (61) graphisch integrieren, mit den Anfangsbedingungen:

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= \lambda_0 \\ \frac{d \lambda}{d u} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad \text{für } u = 0 \quad (63)$$

Man erhält dadurch, für jeden Wert von λ_0 , λ als Funktion von u , d. h.

$$\lambda = \psi(u, \lambda_0), \quad (64)$$

wo also $\psi(u, \lambda_0)$ durch eine Kurvenschar mit λ_0 als Parameter gegeben ist, die in Fig. 5 schematisch dargestellt sei¹⁾.

Nun ist

$$S \cdot \lambda_0 = r_0 \sqrt{\frac{24 \pi^2 J k T}{n_2^2 h^2}} = b. \quad (65)$$

Beschränkt man sich auf den Fall der größten Ablenkung ($n_2 = 1$) so ist b eine bekannte Konstante, falls r_0 , J und T gegeben sind. Will man nun aus einer, zu einem bestimmten s gehörigen, maximalen Ablenkung den Wert μ des Dipolmomentes berechnen, so verfährt man wie folgt: man wählt willkürlich einen beliebigen Wert von λ_0 , den wir $\lambda_0^{(1)}$ nennen. Zu diesem gehört nach (65) ein bestimmter Wert $S^{(1)}$. Aus (62) folgt dann für das experimentell gegebene s ein Wert $u^{(1)} = \frac{s}{S^{(1)}}$. Aus der Kurvenschar (Fig. 5) wählt man dann die Kurve mit dem Parameter $\lambda_0^{(1)}$ heraus und bestimmt auf ihr den

¹⁾ Die genaue rechnerische Bestimmung dieser Kurvenschar behalten wir einer späteren Veröffentlichung vor.

zu $u^{(1)}$ gehörigen Wert $\lambda^{(1)}$. Ferner berechnet man mit Hilfe der Beziehung

$$r = \frac{r_0}{\lambda_0} \cdot \lambda, \quad (66)$$

indem man $\lambda_0 = \lambda_0^{(1)}$ und $\lambda = \lambda^{(1)}$ setzt, den zu $\lambda^{(1)}$ gehörigen Wert $r^{(1)}$. Dadurch hat man, für $\lambda_0 = \lambda_0^{(1)}$, den zu s gehörigen Wert $r^{(1)}$ erhalten. Führt man diese Operation für eine Reihe von Werten von λ_0 durch, $[\lambda_0^{(1)}, \lambda_0^{(2)}, \lambda_0^{(3)}, \dots, \lambda_0^{(j)}]$ so erhält man für jeden Wert von λ_0 den zu s gehörigen Wert von r , also eine Reihe von Werten $r^{(1)}, r^{(2)}, r^{(3)}, \dots, r^{(j)}$. Stimmt $r^{(j)}$ mit dem experimentell gegebenen Wert überein, so ist $\lambda_0^{(j)}$ der „richtige“ Wert von λ_0 . Aus diesem berechnet sich dann mit Hilfe von (54) der gesuchte Wert von μ .

§ 10. Anwendung der erhaltenen Resultate.

Wir wollen im folgenden die abgeleiteten Formeln dazu benutzen, um in einzelnen praktisch möglichen Fällen die Größe der Ablenkung der Dipole zu berechnen und den Prozentsatz der in bestimmter Weise abgelenkten Dipole zu schätzen.

1. Beispiel.

$\varrho = 0,1 \text{ cm}$; $R = 1 \text{ cm}$; $\varphi_0 - \varphi_1 = 2 \cdot 10^5 \text{ Volt} = 667 \text{ (elektrost. Einh.)}$
also

$$C = 289,67; J = 2,6 \cdot 10^{-40}; \mu = 2,6 \cdot 10^{-18}; T = 300^\circ.$$

Dann ist nach (41) α sicher kleiner als $1/5$, wenn $n \geq 5$ ist. Aus den am Schlusse des § 6 angeführten Gründen beschränken wir uns auf die Fälle reiner Präzession ($n_1 = 0$). Wir können hier für alle $n \geq 5$ Formel (37) verwenden. Die stärkste der durch diese Formel dargestellten Ablenkung tritt für $n = 5$ ein. Für die Länge der Wegstrecke s , die die Dipole parallel der Drahtachse zurücklegen müssen, um bis zur Drahtoberfläche ($r = \varrho$) zu gelangen, ergibt sich:

$$s = 75,27 \cdot r_0 \sqrt{r_0^2 - 0,01} \text{ (cm)}.$$

Für $r = 0,5 \text{ cm}$ folgt: $s = 18,8 \text{ cm}$, d. h. die Dipole mit der Quantenzahl $n_2 = 5$ werden auf der Strecke $18,8 \text{ cm}$ um 4 mm abgelenkt.

Setzt man andererseits $r_0 = 0,2 \text{ cm}$, so folgt: $s = 2,61 \text{ cm}$, d. h. die Dipole ($n_2 = 5$) werden auf der Strecke $2,61 \text{ cm}$ um 1 mm abgelenkt.

Dieses ist aber natürlich nicht die stärkste Ablenkung; diese tritt vielmehr bei $n_2 = 1$ auf. Für den zuletzt betrachteten Wert von r_0 ($= 0,2 \text{ cm}$) ergibt sich aus (57), daß bereits nach weniger als $1,7 \text{ cm}$ Fluglänge der Dipol am Draht eintrifft. Beschränkt man sich nur auf die Präzessionsfälle ($n_1 = 0$), so folgt aus (45) und (46) für die Zahl derjenigen Dipole, die die Quantenzahl $n_2 = 1, 2, 3, 4, 5$ besitzen,

die also eine Ablenkung von einem Millimeter auf eine Strecke von höchstens 2,61 cm besitzen:

$$\frac{N_{0,1}}{N} = 0,097; \quad \frac{N_{0,2}}{N} = 0,083; \quad \frac{N_{0,3}}{N} = 0,064; \quad \frac{N_{0,4}}{N} = 0,045;$$

$$\frac{N_{0,5}}{N} = 0,029.$$

Um die oben erhaltenen Ablenkungen (für den Fall $n_2 = 5$, $r_0 = 0,2$ cm) noch deutlicher sichtbar zu machen, könnte man den Dipol, nachdem er die Ablenkung von 1 mm im Felde erlangt hat, aus dem Felde austreten und noch eine längere Strecke feldfrei fliegen lassen. Bezeichnet γ den Winkel, den die Austrittsrichtung des Dipols aus dem Felde mit der Drahtrichtung bildet, so ist

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{|\dot{r}|}{v}. \quad (67)$$

Setzt man für \dot{r} den Wert aus (31), für v wieder $\sqrt{\frac{3kT}{M}}$, so folgt unter Beachtung von (34):

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{4\pi\mu C}{n_2 h} \sqrt{\frac{J}{3kT}} \cdot \sqrt{\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_0^2}}. \quad (68)$$

Setzt man $r = \varrho = 0,1$ cm, so folgt für den obigen Fall: $\gamma = 6^\circ 34'$. Fängt man daher den Dipol 10 cm hinter dem Ende des Feldes auf, so beobachtet man eine Ablenkung von 12,5 mm. Man erkennt hieraus, daß man unter Benutzung dieser letzten Methode, bei einer Anfangsentfernung von 0,2 cm auf einer Strecke von 12,61 cm bereits eine Ablenkung von 12,5 mm erhält, während bei einer Anfangsentfernung von 0,5 cm die Ablenkung selbst auf einer Strecke von 18,8 cm nur 4 mm beträgt. Es ist also hier vorteilhaft, r_0 klein zu wählen und den Dipol noch eine möglichst lange Strecke feldfrei fliegen zu lassen.

2. Beispiel.

Um einen Fall zu diskutieren, in dem die stärksten Ablenkungen sich mit Hilfe der Formel (56) berechnen lassen, wählen wir $r_0 = 0,2$ cm; $\mu = 10^{-18}$; $J = 7,49 \cdot 10^{-39}$, während wir für die übrigen Größen die alten Werte beibehalten. Dann wird nach (54):

$$\lambda_0 = 0,05; \quad \lambda_0 = 0,2; \quad \lambda_0 = 0,45.$$

$$n_2 = 1 \qquad n_2 = 2 \qquad n_2 = 3$$

Die drei ersten Präzessionsfälle liegen hier also im Gültigkeitsbereich ($\lambda_0 \leq \frac{1}{2}$) der Formel (56). Aus dieser Formel berechnet sich für $r = \varrho = 0,1$ cm:

$$s_1 = 1,82 \text{ cm}; \quad s_2 = 2,00 \text{ cm}; \quad s_3 = 2,097 \text{ cm}.$$

Die Dipole mit den Quantenzahlen 1, 2, 3 erleiden also eine Ablenkung von einem Millimeter auf den Strecken 1,82 cm; 2,00 cm; 2,097 cm. Die Winkel γ , die die Flugrichtung der Dipole, beim Austritt aus dem Feld, mit der Drahtachse bilden, berechnen sich hier, nach (55) aus der Formel:

$$\operatorname{tg} \gamma = \sqrt{\frac{2\mu C}{3kT}} \cdot \sqrt{\frac{1}{r} - \frac{\sqrt{2\lambda_0}}{r_0 \cdot r} - \frac{1 - \sqrt{2\lambda_0}}{r_0}}. \quad (69)$$

Für die drei soeben betrachteten Fälle folgt daraus:

$$\gamma_1 = 8^\circ 8'; \quad \gamma_2 = 7^\circ 30'; \quad \gamma_3 = 6^\circ 49'.$$

Dabei sind die hier gegebenen Werte diejenigen Austrittswinkel, die die Dipole jeweils bei Berührung der Drahtoberfläche besitzen.

Es ist von praktischem Interesse zu berechnen, in welchen Entfernungen r und unter welchen Winkeln gegen die Drahtachse die Dipole mit aufeinanderfolgenden Quantenzahlen eine bestimmte Ebene $s = \text{const}$ durchstoßen. Im Anschluß an den oben behandelten Fall wählen wir als Durchstoßebene die Ebene $s = s_1 = 1,82$ cm. Dann ist also für $n_2 = 1: r = 0,1$ cm; $\gamma_1 = 8^\circ 8'$. Aus (56) berechnet sich dann für $n_2 = 2: r = 0,1232$ cm und der dazu gehörige Winkel $\gamma_2' = 5^\circ 52'$. Fängt man beide Dipole auf einer Platte 10 cm hinter dem Feldende auf, so hat der erste Dipol die Ablenkung 1,53 cm, der zweite 1,11 cm erlitten.

Wir haben hier überall angenommen, daß die Moleküle mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit (36) durch das Feld fliegen. In Wirklichkeit haben die Dipole alle möglichen Geschwindigkeiten, die nach einer modifizierten Maxwellschen Funktion ($v^3 e^{-Bv^2} dv$) verteilt sind. Will man die Zahl der Teilchen, die auf eine bestimmte Stelle des Auffangeschirmes auftreffen, also die „Intensität des Ablenkungsflecks“ bestimmen, so muß man die zu jeder Geschwindigkeit v gehörige Ablenkung für alle Quantenzahlen bei konstantem s ermitteln. Da jedoch — mit Ausnahme des Falles $|\alpha_i| \ll 1$ — die Ablenkung in komplizierter Weise von v abhängt, so ist ohne nähere Rechnung nicht zu übersehen, ob die oben berechneten Ablenkungsflecke für benachbarte Quantenzahlen als deutlich getrennte Maxima wahrzunehmen sind. Diese Untersuchung behalten wir einer späteren Veröffentlichung vor.

Der Vollständigkeit halber sei noch bemerkt, daß es auf Grund der Formel (56) möglich ist, aus zwei verschiedenen Messungen (etwa durch Variation des Feldes oder der Anfangsentfernung r_0) sowohl μ wie J zu bestimmen.

§ 11. Dipole mit induziertem Moment.

Zum Schluß behandeln wir noch den in der Einleitung erwähnten Fall, daß die Moleküle keine festen Momente besitzen, sondern das Moment erst durch das äußere Feld in ihnen hervorgerufen wird. In diesem Falle ist das Moment μ dem Felde \mathcal{E} proportional, also:

$$\mu = g \cdot \mathcal{E} = \frac{g C}{r}, \quad (70)$$

wo g , die Polarisierbarkeit, eine für die betreffende Substanz charakteristische Konstante ist. Hierbei darf man angenähert mit der Annahme rechnen, daß die Richtung des Moments dauernd mit der Feldrichtung übereinstimmt, also $\cos \vartheta = 1$ setzen. Aus (6) und (29) ergibt sich dann, daß die Rechnungen des § 5 hier Anwendung finden, wenn man dort den Ausdruck $\frac{\mu^2 (3p^2 - 1)}{E}$ durch g ersetzt. Also folgt für s nach (37):

$$s = \frac{r_0}{C} \sqrt{\frac{3 k T}{g} (r_0^2 - r^2)} \quad (71)$$

und entsprechend für den Austrittswinkel γ :

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{r_0^2 - r^2}{r s} \quad (72)$$

Nach Debye läßt sich g aus der Molekularrefraktion berechnen. Der größte aus seinen Angaben folgende Wert ist: $g = 10^{-23}$. Benutzt man ferner die Daten: $r_0 = 0,2 \text{ cm}$; $r = \varrho = 0,1 \text{ cm}$; $C = 289,67$; $T = 300^\circ$, so ergibt sich eine Ablenkung von 1 mm auf der Strecke $s = 13,3 \text{ cm}$. Der entsprechende Wert von γ ist $1^\circ 17'$. Läßt man also den Dipol noch 10 cm hinter dem Felde laufen, so erhält man eine Gesamtablenkung von 3,3 mm.

Würde man für $r = \varrho$ den Wert 0,05 cm wählen, so erhielte man eine Ablenkung von 1,5 mm auf 14,84 cm Feldweg. Da γ hier $2^\circ 53'$ ist, so läßt sich in 10 cm Entfernung hinter dem Feld eine Gesamtablenkung von 6,6 mm erzielen.

Berlin-Dahlem, 26. Juli 1921.

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Über den selektiven Photoeffekt an Metallschichten, die durch kathodische Zerstäubung hergestellt sind.

Von Friedrich Groß in Berlin.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1921.)

Die stark elektropositiven Metalle sind weit in das Gebiet des langwelligen Teiles des Spektrums lichtelektrisch erregbar und weisen außer einem normalen noch einen selektiven lichtelektrischen Effekt auf, wenn der elektrische Vektor des einfallenden Lichtes eine Komponente senkrecht zur bestrahlten Metalloberfläche besitzt.

Im normalen Effekt nimmt der Photostrom, der pro cal absorbierter Lichtenergie ausgesandt wird, mit wachsender Frequenz des auf die Metalloberfläche einfallenden Lichtes stetig zu. Im selektiven Effekt ist dagegen ein ausgesprochenes Resonanzmaximum für eine bestimmte Frequenz der Strahlungsquelle vorhanden. In Tabelle 1, Spalte 2 sind einige der bisher bekannten Resonanzwellenlängen nach Pohl und Pringsheim¹⁾ angegeben.

Tabelle 1.

Metall	λ_{\max}	Breite des selektiven Gebietes in $\mu\mu$
Rb	480	180
K	435	250
Na	318	etwa 320
Li	280	—

Es ist dagegen bisher nicht gelungen, auch für Metalle, die erst im äußersten Ultraviolett lichtelektrisch erregbar sind, wie Cu und Pt, ein Resonanzmaximum experimentell zu finden, oder die Frage zu entscheiden, ob überhaupt ein solches existiert.

Eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Existenz selektiver Effekte im Gebiete höherer Lichtfrequenzen kann man in der Tatsache sehen, daß im Röntgenspektrum die Elektronenemission bei allen Elementen auf enge Frequenzbereiche (Banden der charakteristischen Strahlung) beschränkt ist²⁾.

¹⁾ R. Pohl und P. Pringsheim, „Die lichtelektrischen Erscheinungen“. Sammlung Vieweg, Heft 1, 1914 (im folgenden als Sammlung Vieweg 1914 angeführt). Dieselben, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 1046, 1910.

²⁾ Sammlung Vieweg 1914, S. 33, 34. R. Pohl, Die Physik der Röntgenstrahlen, S. 117 ff. Braunschweig 1912.

Die vorliegende Untersuchung hat das Ziel nachzuweisen, daß für eine Anzahl derartiger Metalle (Au, Cu) ein selektiver Photoeffekt tatsächlich vorhanden ist, während für andere (Ag, Pt) eine Entscheidung mit Sicherheit nicht gefällt werden kann.

Da die Eigenschwingung des selektiven Photoeffekts stark gedämpft ist, und um so mehr, je größer die Eigenfrequenz ist (Tab. 1, 3. Spalte), haben Pohl und Pringsheim die Vermutung ausgesprochen¹⁾, „daß eben aus diesem Grunde ein selektiver Effekt an den Metallen, die überhaupt nur im äußersten Ultraviolett empfindlich sind, nicht gefunden werden kann“. Da jedoch das Verhalten der Metalle gegen polarisiertes, spektral zerlegtes Licht von der Wellenlänge $\lambda < 200 \mu\mu$ noch nicht bekannt ist, bleibt die Frage offen, und es besteht die Möglichkeit, daß für gewisse Metalle sich gerade infolge dieser zu erwartenden starken Dämpfung auch schon im Spektralgebiet der Hg-Quarzlampe ein selektiver Effekt andeutet.

Eine Arbeit von R. Pohl²⁾ hierüber ist für Kathodenzerstäubungsschichten von Pt und Cu mit polarisiertem, aber spektral unzerlegtem Licht (Wellenlängengebiet von etwa $50 \mu\mu$ Breite) ausgeführt. Das Ergebnis ist, daß diese Metalle nur einen normalen Effekt aufweisen.

Inzwischen hat Simon Werner³⁾ eingehende Messungen an Metallschichten veröffentlicht, die durch Kathodenzerstäubung hergestellt wurden, und im besonderen die außerordentliche Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Schicht von dem umgebenden Gase dargetan.

R. Pohl verwendet Schichten, die nach dem Verfahren von Leithäuser⁴⁾ hergestellt und unter Berührung mit Luft in die lichtelektrische Zelle gebracht wurden. In der vorliegenden Arbeit wurden die Schichten in derselben Zelle hergestellt, in der sie nachher auf ihre lichtelektrischen Eigenschaften untersucht wurden, ohne mit anderen Gasen als mit Wasserstoff vom Druck $\leq 0,5 \text{ mm Hg}$ in Berührung gewesen zu sein.

Man wird Bedenken tragen, diesen Spiegeln die gleichen Eigenschaften wie Spiegeln aus dickem Metall zuzuschreiben, da man nicht weiß, in welcher Weise sich die Metallteilchen z. B. an der Strom-

¹⁾ R. Pohl u. P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 1044—1046, 1910.

²⁾ R. Pohl, ebenda **11**, 339, 1909.

³⁾ Simon Werner, Über lichtelektrische Elektronenemission bei Kathodenzerstäubungsschichten, Uppsala 1913. Akad. Buchdruckerei.

⁴⁾ G. Leithäuser, ZS. f. Instrkde. **28**, 113, 1908.

leitung beteiligen und mit dem Gase reagieren, ob man daher nicht statt des reinen Metalles ein Gasmetall vor sich hat.

Der Begriff der „Reinheit der Metalloberfläche“ ist aber nur relativ. Im folgenden wird die Forderung nach einer „reinen Oberfläche“ abgeändert und dafür Herstellung unter solchen Verhältnissen verlangt, daß die Messungen reproduzierbar sind.

Es werden zweitens Schlüsse nur aus Messungen an solchen Schichten gezogen, für welche die optischen Konstanten der Metalle gelten.

I. Versuchsanordnung.

Das Licht einer Heraeus-Quarzquecksilberlampe wurde durch einen Quarzspektrographen üblicher Form ¹⁾ spektral zerlegt ²⁾. Die Linie 254μ wurde aus dem Spektrum ausgeblendet und vermitteltst einer Quarzlinse auf der zu untersuchenden Schicht abgebildet. Zwischen Linse und Schicht befand sich das Rochonprisma, bestehend aus zwei senkrecht zueinander orientierten 45° Quarzprismen, als Polarisator ³⁾ und eine amorphe Quarzplatte als Fenster der lichtelektrischen Zelle. Die Intensitäten des ordentlichen und außerordentlichen Strahles waren fast gleich ⁴⁾.

Die zu untersuchende Schicht wurde im Innern einer Glaskugel *K* von 15 cm Durchmesser (Fig. 1) hergestellt; *K* trägt die fünf Ansätze *A*, *A*₁, *A*₂, *A*₃ und *A*₄, von denen *A*, *A*₁, *A*₂, *A*₄ in der Zeichenebene liegen, *A*₃ senkrecht dazu auf den Beschauer hin gerichtet ist.

Der Ansatz *A* (Durchmesser 6 cm) ist zu einem Planschliff *B* ausgebildet, durch ihn wird die zu bestäubende Glas- oder Quarzplatte *P* (Durchmesser 5 cm) eingeführt, die magnetisch drehbar ist um die Achse *E*. Die Platte *P* (Fig. 2) ist in einen Messingring *F* gefaßt, dessen Höhe 3 mm gleich der Dicke der Platte *P* ist. Auf *F* ist das Messingröhrchen *G* aufgelötet, das wiederum auf das verjüngte Ende des paraffinierten Glasrohres *H* (Durchmesser 2 cm) fest aufpaßt. Auf dem anderen Ende des Glasrohres *H* ist ein doppelter Streifen aus weichem Eisen *J* in der Art, wie Fig. 3 zeigt, befestigt. Das Glasrohr *H* trägt ein trichterförmiges Messingblech *L* zum Schutz

¹⁾ Vgl. z. B. R. Pohl und P. Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. 12, 218, 1910; 13, 474, 1911.

²⁾ In den Spektrographen waren bei einer Reihe von Messungen einfache Quarzlinsen eingebaut, bei anderen Quarzflußspatchromate, für deren Überlassung ich Herrn Prof. v. Baeyer zu Dank verpflichtet bin. Eine Änderung in den Versuchsergebnissen war nicht zu bemerken.

³⁾ Vgl. R. Pohl, Verh. d. D. Phys. Ges. 11, 610, 1909.

⁴⁾ R. Pohl, ebenda, S. 611.

gegen zerstäubtes Metall. Die Isolation war immer gut; im Verlaufe der Messungen brauchte das Glasrohr nur einmal gereinigt zu werden. Das starre System $PFGHJL$ wird auf das Messingrohr M auf-

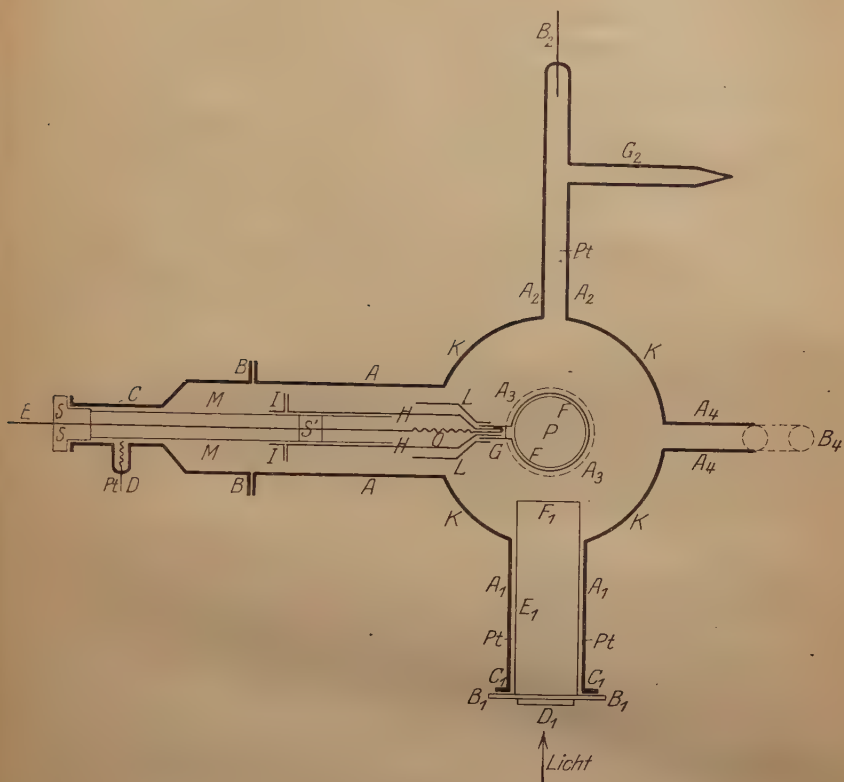


Fig. 1.

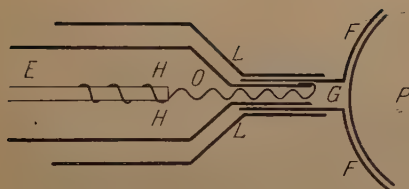


Fig. 2.

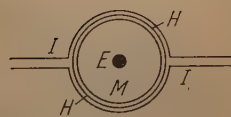


Fig. 3.

geschoben, das durch Reibung fest in dem Aufsatzstück C des Planschliffes B sitzt, der mit Marineleim gekittet wurde. Durch einen seitlich eingeschmolzenen Platindraht D können an M Potentiale angelegt werden. Das Rohr M ist möglichst zentrisch zu dem 3 mm

starken Messingstab E , der durch die Bernsteinstopfen S' und S zum Elektrometer führt. E ist in S und S auf C mit weißem Siegelack gekittet. Die Drehung des Systems $PF G H J L$ kann an einem Teilkreise abgelesen werden, der auf dem Ansatz A befestigt ist. Die leitende Verbindung zwischen E und G wird durch einen dünnen Messingdraht O bewerkstelligt, der um das Ende von E als Spirale gewickelt ist und zwischen Glasrohr H und Messingröhrchen G eingeklemmt wird. Der Kontakt zwischen E und F wurde jedesmal vor dem Zusammensetzen mit einem Ohmmeter geprüft; es war kein meßbarer Widerstand festzustellen.

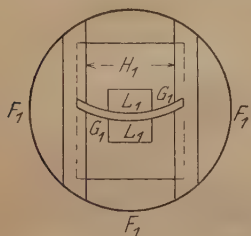


Fig. 4.

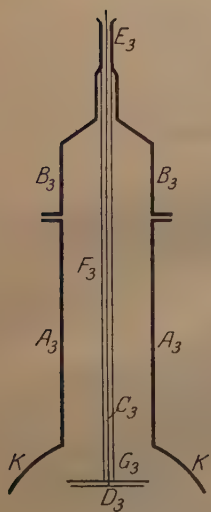


Fig. 5.

Durch den Ansatz A_1 fällt das ultraviolette Licht auf die Metallschicht P . Eine 2 mm dicke Messingscheibe B_1 vom Durchmesser 8 cm ist mit weißem Siegelack auf den Planschliff C_1 aufgekittet. Sie hat ein 2,5 cm weites zentrales Loch, auf das eine amorphe Quarzplatte D_1 (Durchmesser 35 mm, Dicke 3 mm) mit weißem Siegelack aufgekittet ist. Auf der Scheibe B_1 sitzt das 4,8 cm weite und 13 cm lange Messingrohr E_1 , das an seinem anderen Ende durch die Blende F_1 abgeschlossen wird. Die Form dieser Blende ist aus Fig. 4 ersichtlich. Der Spalt G_1 ist gekrümmt, er war nach einer Photographie der Spektrallinie an dieser Stelle angefertigt, seine Breite beträgt 2 mm, die geradlinige Entfernung H_1 2 cm. L_1 sind zwei aufgekittete Uranglasstückchen, deren eine Fläche nach der Form des Spaltes geschliffen war. Der Arm des Spektrographen wurde so gestellt, daß die eine Komponente des polarisierten Lichtes durch den Spalt auf die Schicht fiel, diese Komponente war dann nicht sichtbar, die andere Komponente war dagegen durch

Fluoreszenz auf dem Uranglase zu sehen. Beim Einfallswinkel 0° betrug die kürzeste Entfernung der Stirnseite des Spaltes von der Platte P 4,5 cm, beim Einfallswinkel 90° 2 cm.

Der Ansatz A_2 hatte eine Weite von 1,5 cm. Durch das Palladiumröhrchen B_2 konnte der Apparat mit Wasserstoff, durch das Rohr C_2 mit Luft gefüllt werden.

Durch den Ansatz A_3 (Durchmesser 6 cm) wurde die Kathode D_3 aus dem zu zerstäubenden Metall eingeführt (Fig. 5). Die Stromzuführung geschah durch den 2 mm starken Kupferdraht C_3 , der mit D_3 verlötet und bei E_3 mit weißem Siegelack in das Aufsatzstück B_3 eingekittet war. Die Kittung $A_3 B_3$ geschah durch Marineleim. Der Kupferstab C_3 war durch ein Glasrohr F_3 , die Rückseite der Kathode durch die Glimmerscheibe G_3 (Durchmesser 5,4 cm) abgedeckt. Die Kathode bestand aus einem Blech, dessen Durchmesser 5 cm betrug. Die Entfernung der Kathode von der horizontal gestellten Platte P betrug 4,5 cm, bei vertikaler Stellung von P dagegen 2 cm.

Der 2 cm weite Ansatz A_4 führte zu einem U-Rohr B_4 (Fig. 6), zu dem Hahn H_4 , dem Geißlerröhrchen C_4 , dem Schliff D_4 , dem mit

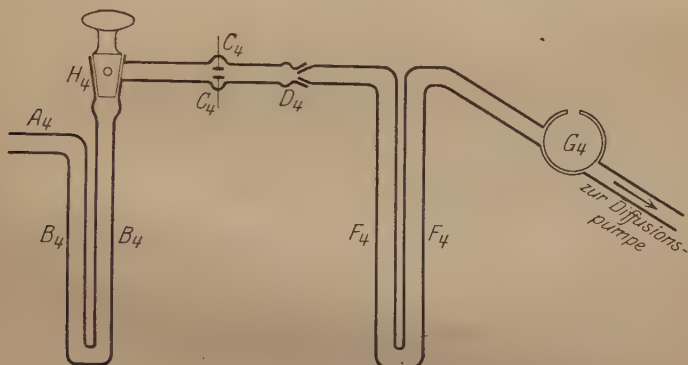


Fig. 6.

echten Goldblättern beschickten U-Rohr F_4 , dem Dewarschen Gefäß G_4 , von da zur Gaedeschen Diffusionspumpe, zum MacLeod-Manometer und zur rotierenden Gaedepumpe, die als Vorpumpe wirkte. Das Gefäß G_4 wurde mit flüssiger Luft gekühlt, um die Hg-Dämpfe der Diffusionspumpe auszufrieren, das Gold in F_4 diente dazu, die Hg-Dämpfe abzuhalten, wenn nur mit der rotierenden Gaedepumpe evakuiert wurde; das U-Rohr B_4 wurde mit flüssiger Luft gekühlt, um das Eindringen der Fettdämpfe der Hähne und Schliffe in das Hauptvakuum zu verhindern. Das Innere der Kugel K war gut versilbert und leicht berußt, die drei eingeschmolzenen Platindrähte Pt ermöglichten es, an die Silberbelegung Potentiale anzulegen.

Zur Messung des Photostromes diente ein Elektrometer nach Dolezalek mit einer Empfindlichkeit von 2000 mm für 1 Volt bei einem Skalenabstand von 2 m. Die Nadel war mit dem positiven Pol einer Akkumulatorenbatterie von +125 Volt Spannung ver-

bunden, deren negativer Pol geerdet war. Das eine Quadrantenpaar $Q_1 Q_2$ lag direkt an Erde (Fig. 7), das andere $Q_3 Q_4$ war mit der Schicht P verbunden und über den hohen Widerstand W gleichfalls zur Erde abgeleitet. Die Silberhülle, das Metallrohr E_1 und die Kathode D_3 wurden durch den positiven Pol der Akkumulatorenbatterie auf $+125$ Volt aufgeladen; ob das Schutzrohr M ebenfalls mit dem positiven Pol der Batterie verbunden oder zur Erde abgeleitet war, blieb für die Ergebnisse ohne Einfluß. Der Widerstand W bestand aus einem Borsäure-Mannitwiderstand w_1 nach den

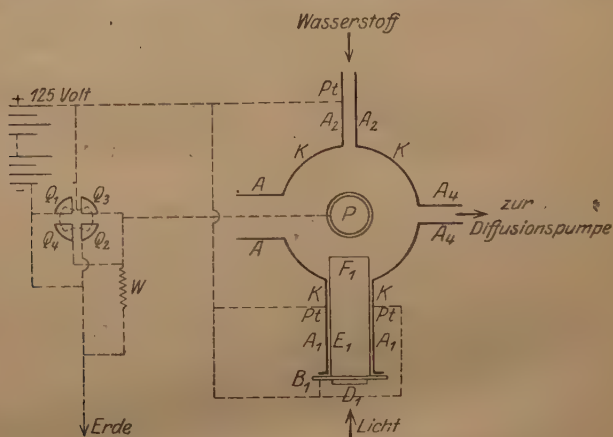


Fig. 7.

Angaben von R. Pohl¹⁾, er betrug $w_1 = 5 \cdot 10^9$ Ohm, zu dem meist noch ein Bronsonwiderstand $w_2 = 1,5 \cdot 10^{10}$ Ohm²⁾ hinzugesetzt wurde. Der Widerstand sowie alle Zuleitungen zum Elektrometer und zur Schicht befanden sich in geerdeten Metallhüllen.

II. Herstellung der Metallschichten.

Nach sorgfältigem Auspumpen³⁾ unter Erwärmen der Glaskugel K wurde mit Wasserstoff gefüllt, bis das MacLeod einen Druck von 0,5 mm Hg anzeigte⁴⁾. Darauf wurde zur Reinigung 15 Minuten

¹⁾ Sammlung Vieweg 1914, S. 6.

²⁾ Bei einer angelegten Spannung von 0,1 bis 0,05 Volt. Für Überlassung dieses Widerstandes möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Regener (Stuttgart) meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

³⁾ Die Prüfung des Vakuums erfolgte durch das Geissleröhrchen C_4 (Fig. 6). Es wurde ausgepumpt, bis keine Entladung mehr hindurchging.

⁴⁾ Werden die Schichten bei geringerem Druck gebildet, so sind sie nicht gut definierbar. Simon Werner, a. a. O., S. 25.

zerstäubt. Den Strom lieferte eine Akkumulatorenbatterie von 3000 Volt mit geeignetem Vorschaltwiderstand von Jodeadmium in Amylalkohol. Auf der horizontal gestellten Platte P lag zunächst eine Schutzscheibe aus Aluminium, die P bis auf einen 1 mm breiten Rand abdeckte. Dann wurde wieder mit der Diffusionspumpe abgepumpt, die H_2 -Füllung erneuert, durch Drehen der Platte P die Schutzplatte abgeworfen, die Platte P wieder horizontal gestellt und der Strom geschlossen zur Herstellung der zu untersuchenden Schicht. Dieses Verfahren gelangte jedesmal bei Beginn einer neuen Meßreihe zur Anwendung. Da die Schutzplatte nur 4,8 cm, die Platte P 5 cm Durchmesser hatte, wurde schon bei dem Reinigungsverfahren ein dicker Metallring gebildet, der einen sicheren Kontakt der Schichten mit der Fassung von P gewährleistete.

Nachdem unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln eine Metallschicht gebildet war, wurde sofort mit der Diffusionspumpe abgepumpt und frühestens nach Verlauf von 30 Minuten an der Schicht eine Messung des Photostromes vorgenommen. Nach Beendigung der Messung wurde das Verfahren wiederholt.

Am Ende der Versuchsreihe wurde die Platte P mit der Schicht herausgenommen und die Dicke dieser durch Wägung bestimmt. Man erhält so nur eine angenäherte Bestimmung, eine mittlere Dicke, da die Schichten nach dem Rande zu jedesmal dünner waren als in der Mitte¹⁾.

Als Beispiel sei folgende Dickenbestimmung einer Goldschicht mitgeteilt: Es betrug

Gewicht der Goldschicht	$p = 0,0020 \text{ g,}$
Durchmesser der Schicht	$2r = 4,8 \text{ cm,}$
Spezifisches Gewicht des Goldes	$s = 19,2.$

Hieraus ergibt sich die Dicke h der Schicht

$$h = \frac{p}{\pi r^2 s} = 60,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$$

Der innere kreisrunde Teil (Durchmesser 3 cm) der Schicht, der allein vom Licht getroffen wurde, war etwa 10 Proz. dicker, als das Mittel angibt, nämlich $67 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$, der äußere Rand $53 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$. In den folgenden Tabellen sind die mittleren Dicken angegeben.

Für Herstellung der Schicht wurde eine Zeit von 60 Minuten benötigt in Abschnitten von 6 mal 5 und 30 Minuten. Die Zelle

¹⁾ Die Platte P befand sich außerhalb des Crookesschen Dunkelraumes. Bei früheren Versuchen hatte sich gezeigt, daß die Schichten zuweilen Löcher bekamen, wenn sie innerhalb des Crookesschen Dunkelraumes gebildet wurden.

erwärmte sich dabei merklich. Bei der Untersuchung von Simon Werner¹⁾ betrugen die Zerstäubungsperioden eine halbe Minute mit Pausen von drei bis vier Minuten. Zur Bildung einer Schicht von etwa $30 \cdot 10^{-7}$ cm Dicke brauchte er aber auch nur fünf Minuten, während hier der Strom 30 Minuten geschlossen bleiben mußte infolge der anderen experimentellen Anordnung.

III. Messungsergebnisse.

1. Gold. Die Kathode war ein kreisrundes Goldblech²⁾ von 5 cm Durchmesser und 0,1 mm Dicke. Der Stromzuführungsdraht C_3 (Fig. 5) war mit Gold angelötet. Durch das Palladiumrohr wurde Wasserstoff zugelassen bis zu einem Druck von 0,5 mm Hg. Der Strom der Hochspannungsbatterie (3000 Volt) blieb dann 8, 2 und 30 Minuten, insgesamt 40 Minuten lang geschlossen. Die Stromstärke betrug im Mittel 10 Milliamp. Nach beendeter Zerstäubung wurde ausgepumpt und an der Schicht 35 Minuten danach der lichtelektrische Strom für die beiden Komponenten des einfallenden polarisierten Lichtes ($\mathcal{E} \parallel$ und $\mathcal{E} \perp$) bei den Einfallswinkeln $\varphi = 0$ bis 80° gemessen (Tab. 2).

Tabelle 2. Gold auf Glas.

Schichtdicke $40,3 \cdot 10^{-7}$ cm³⁾. Alter der Schicht 35 Minuten, $\lambda = 254 \mu\mu$.

φ	Elektr. Lichtvektor $\mathcal{E} \parallel$ Einfallsebene						Elektr. Lichtvektor $\mathcal{E} \perp$ Einfallsebene					
	α_1	α_2	α	$\alpha \parallel$	J_s	$\alpha \parallel / J_s$	α'_1	α'_2	α'	$\alpha \perp$	J_p	$\alpha \perp / J_p$
0	45,5	46,3	45,8	100	100	1,0	45,5	49	47	100	100	1,00
60	83,5	89	86,3	188,4	100,8	1,9	32,6	37,5	34,8	74	75,6	0,98
70	88,5	89	88,8	194	89,7	2,2	27,5	24,8	25,9	55,1	59,3	0,93
80	83	71,5	77,3	168,8	61,7	2,7	18,7	14	16,3	34,7	35,1	0,99
0	—	45,4	—	—	—	—	—	47	—	—	—	—

Die Kolonnen α_1 und α'_1 enthalten die Ausschläge des Elektrometers bei Drehung der belichteten Platte P (Fig. 1 und 2) um die Achse E im Sinne des Uhrzeigers gesehen in Richtung EP , die Kolonnen α_2 , α'_2 die Ausschläge bei Drehung im entgegengesetzten Sinne; dabei sind diese und alle folgenden Ablesungen am Elektro-

¹⁾ Simon Werner, a. a. O., S. 17.

²⁾ Chemisch reines Gold, bezogen von C. A. F. Kahlbaum in Berlin.

³⁾ Hier und im folgenden sind nur Schichten berücksichtigt, für welche die Abhängigkeit des Photoeffektes von der Schichtdicke (für Au $30 \mu\mu$ und darüber) ausgeschaltet war; vgl. S. Werner (a. a. O., S. 42 ff.), S. Partzsch und W. Hallwachs (Ann. d. Phys. **41**, 247, 1913), sowie eine demnächst folgende Arbeit des Verfassers.

meter bereits Mittel aus mindestens fünf Ablesungen. α , α' sind die Mittelwerte aus α_1 und α_2 bzw. α'_1 und α'_2 . Der Ausschlag beim Einfallswinkel 0° wurde gleich 100 gesetzt und die Ausschläge für die übrigen Einfallswinkel darauf bezogen (Kolonne $\alpha \parallel$ und $\alpha \perp$). J_s (J_p) ist die Intensität des absorbierten Lichtes, ausgedrückt in Prozenten der beim Winkel φ gleich 0° absorbierten Lichtmenge, falls das Licht senkrecht (parallel) zur Einfallsebene polarisiert ist, der elektrische Lichtvektor \mathfrak{E} also parallel (senkrecht) zur Einfallsebene schwingt. Die Kolonnen $\alpha \parallel / J_s$ und $\alpha \perp / J_p$ geben endlich den Quotienten $\frac{\text{lichtelektrischer Strom}}{\text{absorbierte Lichtintensität}}$.

Die absorbierten Lichtintensitäten J_s und J_p sind mit Hilfe der Drudeschen Näherungsformeln¹⁾ berechnet:

$$J_s = \frac{4 \cdot n \cos \varphi \cdot 100}{n^2(1+k^2) \cdot \cos^2 \varphi + 2n \cdot \cos \varphi + 1} (\mathfrak{E} \parallel), \quad (1)$$

$$J_p = \frac{4 \cdot n \cos \varphi \cdot 100}{n^2(1+k^2) + 2n \cdot \cos \varphi + \cos^2 \varphi} (\mathfrak{E} \perp). \quad (2)$$

Durch Extrapolation werden für die Indizes n und k aus den Werten von W. Meier²⁾

$$\begin{aligned} n &= 1,06; \quad k = 1,95 \quad \text{für } \lambda = 274,9, \\ n &= 0,92; \quad k = 1,243 \quad \text{für } \lambda = 257,3 \text{ gefunden:} \\ n &= 0,9; \quad k = 1,25 \quad \text{für } \lambda = 254^3). \end{aligned}$$

Die ganze Messung nahm 56 Minuten in Anspruch, so daß das Alter der Schicht am Schluß der Meßreihe 91 Minuten war. Die Änderung der Empfindlichkeit während dieser Zeit war gering.

Aus dem Beispiel in Tab. 2 geht hervor: Wenn der elektrische Lichtvektor senkrecht zur Einfallsebene schwingt, also für jeden Einfallswinkel φ zur Oberfläche der Schicht, so ist der Photostrom annähernd proportional der absorbierten Lichtmenge; schwingt aber der elektrische Lichtvektor parallel zur Einfallsebene, hat er also für einen von Null verschiedenen Einfallswinkel eine zur Oberfläche der Schicht normale

¹⁾ Drude, Ann. d. Phys. **35**, 523, 1888.

²⁾ W. Meier, ebenda **31**, 1017, 1910.

³⁾ Die Formeln bleiben auch für Werte des Ausdruckes $n^2(1+k^2)$, die klein sind im Verhältnis zu 1, mit Abweichung von nur einigen Prozenten gültig. Vgl. R. Pohl, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 682, 1910 u. B. Walter, Die Oberflächen- oder Schillerfarben, Braunschweig 1895, S. 62.

Komponente, so ist der Quotient $\frac{\text{lichtelektrischer Strom}}{\text{absorbierte Lichtintensität}}$ von 1 verschieden und wächst mit dem Einfallswinkel. Das charakteristische Merkmal für das Vorhandensein eines selektiven Effekts ist mithin gegeben. Allerdings erreicht das Verhältnis α_{\parallel}/J_s nicht die hohen Werte (50 und darüber) wie bei den Alkalimetallen, aber man weiß ja auch noch nicht, an welcher Stelle der Kurve man sich befindet, welche die Intensität des Photostromes in Abhängigkeit von der Wellenlänge darstellt. Es wird daher nur von einer Andeutung eines selektiven Effekts gesprochen werden können.

Die optischen Konstanten im Ultraviolett für Au-Zerstäubungsschichten sind meines Wissens noch nicht gemessen. Man wird daher annehmen wollen, daß für eine solche durch kathodische Zerstäubung hergestellte Schicht nicht die optischen Konstanten eines Spiegels aus massivem Metall gelten¹⁾, daß es also möglich sei, durch geeignete Wahl von Werten für n und k die Zahlen J_s mit den Zahlen α_{\parallel} in Übereinstimmung zu bringen, und daß dann die Zahlen J_p , die jetzt auf Grund der gewählten Werte für n und k berechnet sind, nicht erheblich von den in Tab. 2 angegebenen abweichen.

Zur Widerlegung dieses Einwandes soll gezeigt werden, daß es nicht möglich ist, ein Wertepaar n, k zu finden, das die Reihen α_{\parallel} und α_{\perp} (oder J_p) gleichzeitig befriedigt.

Bezeichnen $J_{p0}, J_{p\alpha}$ die bzw. bei den Einfallswinkeln 0° und α° absorbierten Lichtintensitäten, falls der elektrische Lichtvektor \mathcal{E} \perp Einfallsebene schwingt; $J_{s0}, J_{s\alpha}$ in analoger Weise die absorbierten Lichtintensitäten, falls der elektrische Lichtvektor \mathcal{E} \parallel Einfallsebene schwingt; a und p zwei Konstanten; so ist nach den Drudeschen Näherungsformeln

$$\frac{J_{p\alpha}}{J_{p0}} = \frac{[n^2(1+k^2) + 2n + 1] \cdot \cos \alpha}{n^2(1+k^2) + 2n \cos \alpha + \cos^2 \alpha} = p, \quad (3)$$

$$\frac{J_{s\alpha}}{J_{s0}} = \frac{[n^2(1+k^2) + 2n + 1] \cdot \cos \alpha}{n^2(1+k^2) \cdot \cos^2 \alpha + 2n \cos \alpha + 1} = a. \quad (4)$$

Hieraus läßt sich n als Funktion von α, p, a darstellen:

$$n = \frac{a[\cos \alpha \cdot \sin^2 \alpha - p(1 - \cos^4 \alpha)] + p \cos \alpha \cdot \sin^2 \alpha}{2a \cos \alpha [p - \cos \alpha + \cos^2 \alpha(1 - p)] + 2p \cos \alpha (\cos \alpha - 1)}. \quad (5)$$

¹⁾ W. Meier, Ann. d. Phys. **31**, 1017, 1910 findet, daß Zerstäubungsschichten aus Ni und Fe sich optisch anders verhalten als ein galvanisch niedergeschlagener Ni-Spiegel und ein Stahlspiegel.

Setzt man

$$d_1 = p(1 - \cos^4 \alpha) = p(1 + \cos^2 \alpha) \cdot \sin^2 \alpha,$$

$$d_2 = \cos \alpha \cdot \sin^2 \alpha, \quad d_2 < d_1,$$

$$d_3 = p \cdot \cos \alpha \cdot \sin^2 \alpha,$$

$$d_4 = 2 \cos \alpha [p - \cos \alpha + \cos^3 \alpha (1 - p)],$$

$$d_5 = 2p \cdot \cos \alpha (1 - \cos \alpha),$$

$$D = \frac{d_3}{d_1 - d_2}, \quad D' = \frac{d_5}{d_4}, \quad D'' = \frac{d_1 - d_2}{d_4},$$

so läßt sich n auf die Form bringen:

$$n = D'' \cdot \frac{a + D}{a - D'}.$$

D, D', D'' sind sämtlich positiv. Da n positiv ist, muß a zwischen den Grenzen D und D' liegen, also

$$a > D \text{ und gleichzeitig } a < D'$$

oder

$$a < D \quad \text{ „ } \quad \text{ „ } \quad a > D'.$$

Aus Tab. 2 entnimmt man für p den Wert 0,75 für $\alpha = 60^\circ$; es ergeben sich die Konstanten:

$$D = 0,857 \quad \text{und} \quad D' = 1,2; \quad \text{also} \quad 0,857 < a < 1,2.$$

Beobachtet ist aber (Tab. 2) $a = 1,88$.

Für $p = 0,6$ und $\alpha = 70^\circ$ (Tab. 2) ergeben sich die Grenzen

$$0,6 < a < 1,18.$$

Der Mittelwert aus allen Beobachtungen ist aber für $\alpha = 70^\circ$

$$a = 1,84; \quad p = 0,593 \quad (\text{Tab. 7, S. 390}).$$

Die Differenzen sind zu groß, als daß sie durch Versuchsfehler erklärt werden könnten. Obiger Einwand fällt daher, und die Existenz eines selektiven Photoeffektes beim Golde erscheint als gesichert.

Nach Messungen von S. Werner¹⁾ wächst die Empfindlichkeit²⁾ dicker Schichten mit der Zeit, um sich nach einigen Stunden einem konstanten Werte zu nähern und dann wieder zu sinken³⁾.

¹⁾ S. Werner, a. a. O., S. 32 ff. Eine Veränderlichkeit der Empfindlichkeit ist auch schon von anderen Forschern beobachtet worden, vgl. P. H. Dike, Phys. Rev. **32**, 631, 1911; Robinson, Phys. ZS. **13**, 276, 1912; R. A. Millikan-J. R. Wright, Phys. Rev. **34**, 68, 1912; Pohl und Pringsheim, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 546, 1912.

²⁾ Unter „Empfindlichkeit“ ohne weiteren Zusatz ist hier und im folgenden verstanden: Ausschlag des Elektrometers bei Belichtung der Schicht unter dem Einfallswinkel 0° .

³⁾ Auch der elektrische Widerstand nimmt mit der Zeit zu. A. Riede, Ann. d. Phys. (4) **45**, 908, 1914, beobachtet es an Cu-Schichten.

Ich habe ebenfalls eine Empfindlichkeitsänderung mit der Zeit feststellen können. Der Gang der Empfindlichkeit für die in Tab. 2 mitgeteilte Schicht ist in Tab. 3 enthalten.

Tabelle 3.

Alter der Schicht in Minuten	20	27	31	34	36	48	61	64	76	91
Ausschlag d. Elektrometers in mm	27,5	34	38	39,4	45,5	49	47	45,5	46,3	45,4

Die prozentuale Steigerung betrug 70 Proz. des Anfangswertes, der konstante Wert war bereits nach etwa 35 Minuten erreicht. Meist war jedoch die Effektsteigerung nicht so hoch, betrug nur wenige Prozente, und der lichtelektrische Strom erreichte schon nach 25 Minuten seinen maximalen Wert. Da außerdem bei verschiedenen Zeiten niemals eine wesentliche Änderung in den Verhältniszahlen α_{\perp} und α_{\parallel} bemerkt wurde, war man berechtigt im allgemeinen bei einem Alter der Schicht von etwa 35 Minuten mit den Messungen zu beginnen. Eine Abnahme der Empfindlichkeit zeigte sich innerhalb der kurzen Versuchsdauer nicht.

Fettdämpfe mußten auf das sorgfältigste vermieden werden. Bei älteren Messungen, die als Vorversuche angestellt waren, wurden statt der Kittungen vielfach Schliffe verwendet, die mit Ramsay-Fett gedichtet waren. Die Schichten zeigten dann oft eine etwas matt angelaufene Oberflächenfarbe, auch waren sie nicht grün, sondern rötlich in der Durchsicht. Die Empfindlichkeit schwankte stark von Schicht zu Schicht und die Zahlen α_{\perp} fielen bedeutend kleiner aus: statt einer Zunahme des Photostromes z. B. für $\varphi = 60^\circ$ um 88,4 Proz. (Tab. 2) erhielt man nur 30 Proz. Bei Ausschluß von Fettdämpfen zeigten die Schichten dagegen Abweichungen in der Empfindlichkeit von 5 Proz., selten höher bis zu 15 Proz., ebenso die Zahlen α_{\parallel} . Zum Teil kann man hierfür die verschieden genaue Einstellung des Lichtes und der Schicht bei der Drehung, zum Teil die Veränderlichkeit des Widerstandes W verantwortlich machen, aber auch Kittdämpfe werden dabei eine Rolle gespielt haben.

Nach Erreichen der Konstantempfindlichkeit änderten sich auch die Zahlen α_{\perp} und α_{\parallel} nicht mehr, selbst nach 15stündigem Warten (Tab. 4). Es war dabei nicht einmal nötig, dauernd mit flüssiger Luft zu kühlen. Offenbar war die Schicht nach dem Erkalten genügend widerstandsfähig gegen Kitt- und Fettdämpfe.

Tabelle 4. Schichtdicke $84,9 \times 10^{-7}$ cm¹).

φ	Alter 30 Minuten				Alter 15 Stunden			
	$\alpha $	α / J_s	$\alpha \perp$	$\alpha \perp / J_p$	$\alpha $	α / J_s	$\alpha \perp$	$\alpha \perp / J_p$
0	100	1,00	100	1,00	100	1,00	100	1,00
60	159,5	1,58	75,5	1,00	162	1,61	79	1,04
70	166,5	1,86	63	1,06	165,5	1,84	58	0,98
80	157,5	2,55	38,5	1,1	157,5	2,55	—	—

Wurde jedoch Zimmerluft in die Zelle eingelassen und stand die Schicht 21 Stunden lang mit der Luft in Berührung, so nahm die Empfindlichkeit der Schicht ab²), etwa im Verhältnis 2:1 (Tab. 5) und die Zahlen $\alpha ||$ wurden erheblich kleiner.

Tabelle 5. Schichtdicke $40,3 \times 10^{-7}$ cm.

φ	Vor Zulassen der Luft Alter 30 Minuten		Nach Zulassen der Luft Alter 22 Stunden	
	α	$\alpha $	α	$\alpha $
0	29,7	100	13,1	100
60	51,1	172	18,4	140
70	52	175	17,2	130

Ob das Vorhandensein des Wasserstoffs notwendige Bedingung für das Zustandekommen des selektiven Photoeffekts ist, wie Hallwachs und Wiedmann³) annehmen, kann hiermit natürlich nicht entschieden werden. Auch wenn die Schichten in einem anderen Gase (Stickstoff oder Helium) hergestellt würden (wie als Ergänzung zu der vorliegenden Arbeit beabsichtigt), könnte man nicht mit Sicherheit erkennen, inwiefern der Wasserstoff, der vom Metall okkludiert ist, einen Effekt begünstigt oder die an dem Metall angelagerte Gas-schicht ihn verhindert.

Die Empfindlichkeit der Schichten ist unabhängig von der Stromstärke, mit der zerstäubt worden ist (Simon Werner, a. a. O., S. 27). Das gleiche zeigte sich hier auch für die Verhältniszahlen α und $\alpha \perp$ (Tab. 6). Die Unterschiede in den Zahlen α dieser

¹) Diese Schicht war auf Quarz als Unterlage gebildet, vgl. dazu im folgenden S. 390, Tab. 7.

²) Vgl. S. Werner, a. a. O., S. 36 f., der findet, daß Pt- und Bi-Schichten durch Berührung mit Luft unempfindlicher werden.

³) G. Wiedmann und W. Hallwachs, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 107, 1914; G. Wiedmann, ebenda **17**, 343, 1913 u. **18**, 333, 1916; W. Hallwachs im Handb. d. Radiologie **3**, 364. Leipzig 1916. Vgl. ferner: K. Fredenhagen, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 201, 1914; H. Küstner, Phys. ZS. **15**, 68, 1914; S. Werner, a. a. O., S. 65.

Tabelle können noch durch Versuchsfehler erklärt werden. Es wäre ja denkbar, daß durch die verschieden starke Erwärmung der Schicht ein Einfluß ausgeübt wird.

Tabelle 6. Schichtdicke in cm.

φ	$48,9 \times 10^{-7}$		$28,8 \times 10^{-7}$		$63,3 \times 10^{-7}$	
	Stromstärke in Milliampere					
	5		7		10	
	$\alpha \parallel$	$\alpha \perp$	$\alpha \parallel$	$\alpha \perp$	$\alpha \parallel$	$\alpha \perp$
0	100	100	100	100	100	100
60	180	77,8	182	74	186	73,5
70	188	61	190	60,3	199	56,1
80	163	39	170	38,9	176	37,3

Eine Anzahl Schichten wurde auch auf Quarz als Unterlage gebildet. Diese zeigten etwas geringere Werte für die Zahlen $\alpha \parallel$. Die Schichten auf Quarz, auch die dicksten, sahen im reflektierten Licht durchweg etwas hellgelber aus als die auf Glas.

In Tab. 7 werden zum Schluß die Mittelwerte aus 10 Schichten auf Glas und 3 Schichten auf Quarz mitgeteilt.

Tabelle 7. Mittelwerte.

Schicht . . .	Elektr. Lichtvektor $\mathcal{E} \parallel$ Einfallsebene				Elektr. Lichtvektor $\mathcal{E} \perp$ Einfallsebene			
	$\varphi = 0^0$	60^0	70^0	80^0	$\varphi = 0^0$	60^0	70^0	80^0
auf Glas . .	100	175	184	163	100	77,5	59,3	38,4
auf Quarz .	100	160	171	156	100	75,5	61,4	38,4

2. Kupfer. Als zweites Metall wurde Cu gewählt. Die Kathode bestand aus einem kreisrunden Blech aus reinstem elektrolytischen Kupfer¹⁾, Durchmesser 5 cm, Dicke 1 mm. Das Metall wurde wieder

Tabelle 8. Kupfer.

Schichtdicke $74,4 \times 10^{-7}$ cm. Alter der Schicht 22 Minuten. $\lambda = 254 \mu\mu$.

φ	Elektr. Lichtvektor $\mathcal{E} \parallel$ Einfallsebene						Elektr. Lichtvektor $\mathcal{E} \perp$ Einfallsebene					
	α_1	α_2	α	$\alpha \parallel$	J_s	$\alpha \parallel / J_s$	α'_1	α'_2	α'	$\alpha \perp$	J_p	$\alpha \perp / J_p$
0^0	38,3	38,7	38,3	100	100	1,0	39,7	40,1	39,9	100	100	1,00
60^0	65,7	66,6	66,2	172,8	125,4	1,4	27,6	29,2	28,4	71,2	69	1,05
70^0	68,7	67,2	68	177,5	109,4	1,6	22,2	23,5	22,3	55,9	53	1,05
80^0	54,2	60,8	57,5	150	84	1,8	14	14	14	35,1	30,3	1,16
0^0	—	37,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

¹⁾ Von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen.

in Wasserstoff von etwa 0,5 mm Druck mit einem Strom von etwa 10 Milliamp. auf Glas zerstäubt. Die Messungen an einer Cu-Schicht, zu deren Herstellung der Strom 60 Minuten (in Intervallen von 10, 10 und 40 Minuten) geschlossen war, sind in Tab. 8 wiedergegeben.

Die Bezeichnungen entsprechen denen der Tab. 2.

Die absorbierten Lichtintensitäten sind berechnet auf Grund der optischen Konstanten $n = 1,4$, $k = 1$ für $\lambda = 254 \mu\mu$, die man durch Interpolation aus den von Minor¹⁾ für $\lambda = 231$, $3 \mu\mu$ ($n = 1,388$; $n = 1,049$) und für $\lambda = 257$, $3 \mu\mu$ ($n = 1,401$; $k = 1,004$) angegebenen findet.

Aus Tab. 8 erkennt man: Wenn der elektrische Lichtvektor $\mathcal{E} \perp$ Einfallsebene schwingt, so ist der Photostrom annähernd proportional der absorbierten Lichtmenge, schwingt aber der elektrische Lichtvektor $\mathcal{E} \parallel$ Einfallsebene, so ist der Quotient $\frac{\text{lichtelektr. Strom}}{\text{absorb. Lichtintensität}}$ von 1 verschieden und wächst mit dem Einfallswinkel. Es deutet sich also auch beim Cu ein selektiver Effekt an.

Wendet man wieder auf die Zahlenreihen $\alpha \parallel$ und $\alpha \perp$ die Überlegungen von S. 387 an, so zeigt sich auch hier, daß es nicht möglich ist, ein Wertepaar n , k zu finden, das den beiden Reihen gleichzeitig genügt.

Die Messung nahm 70 Minuten in Anspruch; die Empfindlichkeit der Schicht blieb während dieser Zeit annähernd die gleiche. Mit Cu wurden im ganzen sieben Meßreihen aufgenommen und bei allen diesen wurde keine wesentliche Empfindlichkeitsänderung mit der Zeit beobachtet, im Gegensatz zum Verhalten der Goldschichten. Es mag dies daran liegen, daß das unedlere Kupfer bereits von Anfang an durch Gasreste in höherem Maße als Gold verunreinigt ist. Es war ohne erkennbaren Einfluß, ob die Schicht hintereinander, d. h. ohne Stromunterbrechung gebildet wurde oder in Intervallen. Wahrscheinlich waren alle Intervalle schon so groß, daß eine merkliche Erwärmung der Schichten eintrat.

Tabelle 9.

	Elektr. Lichtvektor $\mathcal{E} \parallel$ Einfallsebene				Elektr. Lichtvektor $\mathcal{E} \perp$ Einfallsebene			
	$\varphi = 0^\circ$	60°	70°	80°	$\varphi = 0^\circ$	60°	70°	80°
Nach Pohl .	100	73,3	56,2	—	100	115,1	100,6	—
Nach Tab. 8 .	100	71,2	55,9	35,1	100	172,8	177,5	150

¹⁾ Minor, Ann. d. Phys. (4) 10, 581, 1903.

Die Werte $\alpha \perp$ stehen in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Pohl¹⁾, nicht so die Werte $\alpha \parallel$ (Tab. 9).

Wurde eine Cu-Schicht im Vakuum sich selbst überlassen, so änderten sich die Zahlenreihen $\alpha \parallel$ und $\alpha \perp$ nicht wesentlich (Tab. 10), auch wenn die Kühlung des U-Rohres B_4 (Fig. 6) mit flüssiger Luft unterbrochen wurde.

Tabelle 10. Schichtdicke $85,8 \times 10^{-7}$ cm. $\lambda = 254 \mu\mu$.

φ	Alter 29 Minuten		Alter 12 Stunden	
	$\alpha \parallel$	$\alpha \perp$	$\alpha \parallel$	$\alpha \perp$
0	100	100	100	100
60	172	73,8	167	72,4
70	181	55,2	173	54,2
80	155	38,2	152	34

Die Mittelwerte für fünf Cu-Schichten zeigt Tab. 11.

Tabelle 11. Mittelwerte.

Elektr. Lichtvektor \mathcal{E} Einfallsebene				Elektr. Lichtvektor $\mathcal{E} \perp$ Einfallsebene			
0°	60°	70°	80°	0°	60°	70°	80°
100	168	174	150	100	72,4	55,4	35,9

Die Tatsache, daß für Cu-Schichten ein selektiver Effekt festgestellt wurde, scheint zunächst im Widerspruch zu stehen zu dem Ergebnis der Untersuchung von Pohl²⁾, der findet, daß derartige Cu-Schichten nur einen normalen Effekt aufweisen. Dieser Gegensatz klärt sich, sobald man die verschiedene experimentelle Anordnung berücksichtigt. Dort wurden die Kupferschichten in einem besonderen Gefäß hergestellt und dann in die lichtelektrische Zelle gebracht, dabei kamen sie notwendig mit Luft in Berührung. Hier werden die Schichten untersucht, ohne daß andere Gase als Wasserstoff vom Druck 0,5 mm Zutritt zur Metallschicht haben. Um den Einfluß der Luft festzustellen, wurde an einer Kupferschicht der lichtelektrische Strom wie zuvor gemessen, dann wurde Zimmerluft bis Atmosphärendruck zugelassen und nach 20 Minuten aufs sorgfältigste abgepumpt, danach wieder der lichtelektrische Strom

¹⁾ R. Pohl, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 339, 1909. Vgl. hierzu auch S. 377 dieser Arbeit.

²⁾ R. Pohl, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 339, 1909.

gemessen (Schicht 1, Tab. 12). Bei einer zweiten Messung (Schicht 2, Tab. 12) wurde die Luft etwa 15 Stunden mit der Cu-Schicht in Berührung gelassen.

Tabelle 12.
1. Schicht $85,8 \times 10^{-7}$ cm.

φ	Vor Zulassen von Luft				Nach Zulassen von Luft (20 Minuten)			
	α	$\alpha \parallel$	α'	$\alpha \perp$	α	$\alpha \parallel$	α'	$\alpha \perp$
0°	44,5	100	36,6	100	5,6	100	5,3	100
60°	76,5	172	27	73,8	8,4	150	3,45	72,6
70°	80,6	181	20,2	55,2	8,6	154	2,75	52
80°	68,9	155	14	38,2	7,15	128	1,88	35

2. Schicht 56×10^{-7} cm

φ	Vor Zulassen von Luft				Nach Zulassen von Luft (15 Stunden)			
	α	$\alpha \parallel$	α'	$\alpha \perp$	α	$\alpha \parallel$	α'	$\alpha \perp$
0°	59,1	100	54,7	100	7,4	100	—	—
60°	98,5	167	39,5	72	9,2	124	—	—
70°	100,1	169	29,9	54,7	—	—	—	—
80°	83,5	141	19	35	—	—	—	—

Durch Berührung mit Luft wird also, wie bei Au, die Empfindlichkeit der Schicht stark vermindert, für Cu-Schichten im Verhältnis 8:1. Zweitens wird der selektive Effekt bei Schicht 1 nach einem Aufenthalt von 20 Minuten in Luft erheblich herabgedrückt; bei Schicht 2 nach 15 Stunden völlig zum Verschwinden gebracht. Die Zahlen $\alpha \parallel$ (100, 124) schließen sich den Zahlen für die absorbierte Lichtintensität sehr gut an (100, 125, Tab. 8). Die Zahlen $\alpha \perp$ zeigen dagegen in keinem Falle eine wesentliche Änderung; die Gashaut, die sich wahrscheinlich an dem Metall anlagert und das Entweichen der Elektronen des selektiven Effektes hindert, scheint also auf die Werte der optischen Konstanten ohne wesentlichen Einfluß zu sein.

Bezüglich der Rolle des Wasserstoffes vgl. man das zu Au auf S. 389 Gesagte.

3. Silber. Die Messungen an Silber führten zu keinem sicheren Ergebnis.

Die Kathode war ein Blech aus Feinsilber¹⁾ vom Durchmesser 5 cm, die Dicke betrug 0,2 mm. Die Versuchsbedingungen waren im übrigen die gleichen wie bei Au und Cu. Die Ergebnisse der Messungen an einer Schicht von $63,2 \times 10^{-7}$ cm Dicke (Zerstäubungszeit 45 Minuten, Stromstärke 10 Milliamp.) sind in Tab. 13 mitgeteilt.

¹⁾ Bezogen von Roessler, Berlin.

Tabelle 13. Ag auf Glas.

Schichtdicke $63,2 \times 10^{-7}$ cm. Alter der Schicht 30 Minuten. $\lambda = 254 \mu\mu$.

φ	Elektr. Lichtvektor $\mathcal{E} \parallel$ Einfallsebene						Elektr. Lichtvektor $\mathcal{E} \perp$ Einfallsebene					
	α_1	α_2	α	$\alpha \parallel$	J_s	$\alpha \parallel / J_s$	α'_1	α'_2	α'	$\alpha \perp$	J_p	$\alpha \perp / J_p$
0^0	81	81,5	80	100	100	1,0	84,5	91	86	100	100	1,00
60^0	116	117,5	116,7	146	114,6	1,3	67,4	69,8	68,6	79,8	69,4	1,15
70^0	119,8	117	118,4	148	110	1,35	54,2	51,1	52,6	61,2	53,1	1,15
80^0	107,3	100	103,7	130	85,2	1,5	35,8	33	34,4	40	30,4	1,3
90^0	—	77,5	—	—	—	—	81,7	—	—	—	—	—

Die Empfindlichkeit ein und derselben Schicht variierte stark mit der Zeit, auch von Schicht zu Schicht betrugen die Unterschiede bis zu 40 Proz.¹⁾ Mit dem Auge war niemals eine Verunreinigung der Oberfläche wahrzunehmen, und in der Durchsicht waren alle Schichten blau. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß die verschiedenen starke Erwärmung des Metalles bei den verschiedenen großen Zerstäubungszeiten und damit in Zusammenhang der Gehalt an Gas bzw. Reaktionsprodukten mit den Gasresten (Kittdämpfen) von Einfluß ist.

Die Verhältnisse $\alpha \parallel / J_s$ sind von 1 verschieden, aber auch die Verhältnisse $\alpha \perp / J_p$ sind größer als 1 und zu groß, als daß die Abweichungen durch Versuchsfehler noch zu erklären wären. Bei Silberschichten wurden die Zahlen I_p niemals mit so guter Annäherung erreicht wie bei Au und Cu. Aus diesem Grunde allein schon soll vorläufig kein Schluß auf das Vorhandensein eines selektiven Effektes gezogen werden. Allerdings sind die Zahlen $\alpha \perp$ nicht mit den Zahlen $\alpha \parallel$ gleichzeitig durch ein Wertepaar n, k zu befriedigen, wie eine Anwendung der Diskussion S. 386 auf Tab. 13 zeigt, und man könnte die Andeutung eines selektiven Effektes für wahrscheinlich halten.

Es kommt eine weitere Unsicherheit hinzu. Die Zahlen I_s und I_p folgen aus den optischen Konstanten für Ag $n = 1,51$; $k = 0,88$ ($\lambda = 254 \mu\mu$). Minor²⁾ gibt an für $\lambda = 257,3 \mu\mu$ $n = 1,531$; $k = 0,84$; für $\lambda = 250 \mu\mu$ $n = 1,488$; $k = 0,916$. Aus diesen Werten sind obige durch Interpolation berechnet. Nun zeigt aber Silber im Gebiete $\lambda = 280$ bis $\lambda = 230 \mu\mu$ anomale Dispersion. Infolgedessen sind wahrscheinlich die der Berechnung zugrunde gelegten Werte der optischen Konstanten mit erheblichen Fehlern behaftet.

Zur Berechnung von n und k aus den beobachteten Werten $\alpha \perp$ würden die Drudeschen Formeln nicht geeignet sein, da sich

¹⁾ Vgl. S. Werner, a. a. O., S. 52.²⁾ R. S. Minor, Ann. d. Phys. 10, 617, 1903.

sowohl Zähler wie Nenner des Ausdruckes für n , den man aus (3) und (4) S. 386 erhält, als kleine Differenzen kleiner Größen darstellen.

4. Platin. Auch die Messungen an Platin waren erfolglos.

Die Kathode bestand aus einem kreisrunden Platinblech¹⁾ von 5 cm Durchmesser und 0,1 mm Dicke. Der Zerstäubungsstrom hatte eine Intensität von 10 Milliamp., die Gasfüllung war H_2 vom Druck 0,5 mm.

Platin zerstäubt langsamer als die vorher benutzten Metalle, wie schon S. Werner angibt²⁾. Um eine Schicht von $69,7 \times 10^{-7}$ cm Dicke herzustellen, blieb der Strom 100 Minuten geschlossen, und zwar in folgenden Intervallen: Strom 15 Minuten geschlossen, 15 Minuten Unterbrechung, während dieser H_2 -Füllung erneuert, Strom 60 Minuten geschlossen, 15 Minuten Unterbrechung, keine neue H_2 -Füllung, Strom 25 Minuten geschlossen. Die lichtelektrischen Messungen an dieser Schicht begannen 30 Minuten nach Unterbrechung des Stromes. Konstantempfindlichkeit der Schicht wurde erst nach 113 Minuten erreicht und die dann folgenden Messungen sind in Tab. 14 mitgeteilt, in der die Bezeichnungen den früheren entsprechen.

Tabelle 14. Pt auf Glas.

Schichtdicke $69,7 \times 10^{-7}$ cm. Alter der Schicht 113 Minuten. $\lambda = 254 \mu\mu$.

φ	Elektr. Lichtvektor \mathcal{E} Einfallsebene						Elektr. Lichtvektor $\mathcal{E} \perp$ Einfallsebene					
	α_1	α_2	α	α'	J_s	$\alpha \parallel / J_s$	α'_1	α'_2	α'	$\alpha \perp$	J_p	$\alpha \perp / J_p$
0°	18,5	19,2	19	100	100	1,00	20,1	19	19,5	100	100	1,00
60°	28,9	28,6	28,8	151,6	115	1,32	14,9	14,1	14,5	74,4	68,1	1,09
70°	30,4	29,7	30,1	158,4	109,2	1,45	11,9	11,9	11,9	61	51,4	1,19
80°	25,5	22,6	24,1	127	81,9	1,55	7,8	—	7,8	40	29,1	1,37
90°	—	19,2	—	—	—	—	—	19,5	—	—	—	—

Die Zahlen I_s und I_p sind wieder nach den Drudeschen Näherungsformeln berechnet. Für n ist der Wert 1,145; für k der Wert 1,39 angenommen. Meier gibt an³⁾ für $\lambda = 257,3$ $n = 1,171$; $k = 1,411$; für $\lambda = 274,9 \mu\mu$ $n = 1,294$; $k = 1,513$. Durch Extrapolation findet man obige Werte.

Da $\alpha \perp / J_p > 1$ ist, wenn φ von 0 verschieden, ist ein Schluß auf das Vorhandensein eines selektiven Effektes nicht sicher genug, wenn auch hier wieder die Zahlenreihen $\alpha \perp$ und $\alpha \parallel$ nicht gleichzeitig durch ein Wertepaar n, k zu erfüllen sind (vgl. S. 386).

¹⁾ Aus dem Platinschatz des Phys. Inst. d. Landw. Hochsch. Zur Reinigung war es stark ausgeglüht worden in der Bunsenflamme und im Gebläse.

²⁾ S. Werner, a. a. O., S. 48.

³⁾ W. Meier, Ann. d. Phys. **31**, 1027, 1910.

Unregelmäßigkeiten waren bei dieser Schicht und allen anderen Pt-Schichten, von denen im ganzen fünf Stück in dieser Weise untersucht wurden, nicht wahrzunehmen; die Schichten waren in der Durchsicht rötlich.

Es zeigte sich jedoch auch hier wieder, daß die Empfindlichkeit der Schicht wesentlich davon abhing, ob ohne Unterbrechung oder in Abschnitten zerstäubt wurde. Die Gründe hierfür mögen ähnlicher Natur sein wie beim Silber. Die Werte α_{\perp} der Tab. 14 stimmen mit den Angaben von Pohl¹⁾ befriedigend überein, während die Zahlen α_{\parallel} abweichen [Tab. 15²⁾].

Tabelle 15.

	Elektr. Lichtvektor \mathcal{E}_{\parallel} Einfallsebene				Elektr. Lichtvektor \mathcal{E}_{\perp} Einfallsebene			
	0°	60°	70°	80°	0°	60°	70°	80°
Nach Pohl . .	100	140,5	184,8	—	100	74,6	57,1	—
Nach Tab. 14 ³⁾	100	156	160,7	125,5	100	76,3	60,8	39,1

Da die Werte α_{\perp} nicht mit den Zahlen I_p in Einklang zu bringen sind, scheint es, daß die optischen Konstanten des Metalles für die hier untersuchten Schichten nicht gelten⁴⁾. Wie stark die Werte der optischen Konstanten eines Platinblechs von der Art, wie das Platin vorher „gereinigt“ ist, abhängen, hat v. Wartenberg⁵⁾ gezeigt.

Über die Unmöglichkeit, die optischen Konstanten aus den Werten α_{\perp} zu berechnen, vgl. S. 394.

Auffallend ist auch die geringe Empfindlichkeit der Platinschichten. Während Werner⁶⁾ für $\lambda = 254 \mu\mu$ findet, daß die Metallschichten sich nach ihrer Empfindlichkeit in die Reihe **Ag-Pt-Au-Cu** ordnen, tritt hier Pt an die letzte Stelle: **Ag-Au-Cu-Pt**. Man kann dieses Verhalten wohl auch als einen Beweis dafür ansehen, in wie hohem Maße die Intensität des Photostromes an Pt von der Qualität und Quantität der absorbierten Gase abhängt.

¹⁾ R. Pohl, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 339, 1909, legt seinen Berechnungen zugrunde $n = 1,3$; $k = 1,4$, da die Messungen von Meier noch nicht bekannt waren. In die Tab. 11 seiner Messungen an Pt hat sich ein Rechenfehler eingeschlichen; es muß für $\varphi = 60^\circ$ heißen: absorb. Lichtintens. $J_p(\mathcal{E}_{\perp}) = 66$, Photostrom/ $J_p = 1,13$ und absorb. Lichtintens. $J_s(\mathcal{E}_{\parallel}) = 121$, Photostrom/ $J_s = 1,16$.

²⁾ Der Unterschied ist wohl, wie beim Cu, durch den Einfluß der Luft zu erklären.

³⁾ Mittelwerte aus Tab. 14 und Messungen an einer zweiten Schicht von $67,5 \cdot 10^{-7}$ cm Dicke.

⁴⁾ W. Meier, Ann. d. Phys. **31**, 1017, 1910.

⁵⁾ v. Wartenberg, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 117, 1910.

⁶⁾ S. Werner, a. a. O., S. 65.

Nachdem für Au und Cu das Vorhandensein eines selektiven Photoeffektes festgestellt ist, wird sich die Frage nach der Lage des Resonanzmaximums erheben.

Messungen wurden nur an Au ausgeführt. Tab. 16 enthält eine ältere Messung, die an einer Schicht vorgenommen worden ist, bei deren Herstellung Fettdämpfe nicht ausgeschlossen waren; während der Messung wurde das U-Rohr B_4 mit flüssiger Luft gekühlt (Fig. 6). Tab. 17 gibt eine Messung in der verbesserten späteren Versuchsanordnung wieder, bei der jeder Fettdampf vermieden war.

Tabelle 16. Schichtdicke etwa 30×10^{-7} cm.

φ	$\lambda = 241 \mu\mu$				$\lambda = 254 \mu\mu$				$\lambda = 265 \mu\mu$			
	Alter der Schicht 10×24 Stunden				Alter der Schicht 9×24 Stunden				Alter der Schicht $10 \times 24 + 1$ Stunden			
	α	$\alpha $	J_s	α /J_s	α	$\alpha $	J_s	α /J_s	α	$\alpha $	J_s	α /J_s
0	7,4	100	100	1,00	26,8	100	100	1,00	6,8	100	100	1,00
40	9,2	124,3	101,7	1,22	32,5	121,3	103,9	1,17	8,2	120,6	105	1,15
50	10	135,1	100,5	1,34	35,9	134	103,9	1,3	9,3	136,8	105,9	1,3
60	10,5	142	95,6	1,5	38,6	144	100,8	1,43	9,8	144,1	103,7	1,39
70	9,9	134	82,9	1,65	37,7	140,7	89,7	1,57	9,6	141,2	93,9	1,5
75	9,8	128,4	71,5	1,8	—	—	—	—	8,8	129,4	83	1,56

φ	$\lambda = 241 \mu\mu$				$\lambda = 254 \mu\mu$			
	Alter der Schicht 10×24 Stunden				Alter der Schicht 9×24 Stunden			
	α'	$\alpha \perp$	J_p	$\alpha \perp/J_p$	α'	$\alpha \perp$	J_p	$\alpha \perp/J_p$
0	6,2	100	100	1,00	24,7	100	100	1,00
40	5,8	93,5	94,1	0,99	23,7	96	92,4	1,04
50	5,4	87,1	88,6	0,98	22,6	91,5	86	1,06
60	4,5	72,6	78,8	0,92	19,5	79	75,6	1,05
70	3,7	59,7	63,1	0,95	15,2	61,5	59,3	1,04
75	3,4	54,8	51,9	1,06	—	—	—	—

Tabelle 17. Schichtdicke $40,3 \times 10^{-7}$ cm.

φ	$\lambda = 241 \mu\mu$			$\lambda = 254 \mu\mu$			$\lambda = 265 \mu\mu$		
	Alter der Schicht 180 Min.			Alter der Schicht 30 Min.			Alter der Schicht 210 Min.		
	α	$\alpha $	α /J_s	α	$\alpha $	α /J_s	α	$\alpha $	α /J_s
0	4,5	100	1,00	29,9	100	1,00	4,4	100	1,00
60	7,2	160	1,7	50,7	169,5	1,7	7	160	1,54
70	7,6	170	2,05	51,4	171,9	1,9	7,3	166	1,77
80	—	—	—	45,5	152,2	2,5	—	—	—

Die absorbierten Lichtintensitäten I_s und I_p sind nach den Drude-schen Näherungsformeln berechnet. Auf Grund der von Meier

angegebenen Werte n und k ¹⁾ sind durch Extrapolation berechnet für $\lambda = 241 \mu\mu$ $n = 0,78$, $k = 1,287$ und durch Interpolation für $\lambda = 265 \mu\mu$ $n = 0,98$, $k = 1,22$.

Um die Zahlen α der letzten Tabelle miteinander und mit denen der Tab. 16 vergleichbar zu machen, sind sie für $\lambda = 241 \mu\mu$ und $\lambda = 265 \mu\mu$ mit 1,5 zu multiplizieren, da bei diesen beiden Messungen der Borsäure Mannitwiderstand ausgeschaltet war. Die Zahlen stimmen dann gut mit denen der Tab. 16 überein.

Wenn auch die Intensitäten für $\lambda = 241$ und $\lambda = 255 \mu\mu$ gering waren, so zeigen die Verhältnisse $\alpha \perp / J_p$ doch noch recht befriedigende Übereinstimmung mit der 1. Die Verhältnisse $\alpha \parallel / J_s$ werden mit abnehmender Wellenlänge durchweg größer, und zwar wachsen sie um so mehr, je größer der Einfallswinkel wird. Es bestätigt sich also die bisherige Vermutung, daß man das Resonanzmaximum im Gebiete höherer Frequenzen ($\lambda < 250 \mu\mu$) zu suchen hat. Mit der angegebenen Versuchsanordnung (Quarzoptik) wird es aber nicht möglich sein, seine Lage experimentell festzustellen.

Zusammenfassung.

1. Für Spiegel aus Au und Cu, durch Kathodenzerstäubung hergestellt, wird das Vorhandensein eines selektiven Photoeffektes nachgewiesen. Über die Lage des Resonanzmaximums kann vorläufig noch keine bestimmte Aussage gemacht werden. Wahrscheinlich hat man es im Gebiete $\lambda < 250 \mu\mu$ zu suchen, entsprechend dem bisherigen Ergebnis.

2. Für Ag und Pt wird keine Entscheidung getroffen, da die Zahlenreihe $\alpha \perp$ (Photostrom, falls der elektrische Vektor \mathcal{E} des einfallenden Lichtes \perp zur Einfallsebene schwingt) nicht mit der Zahlenreihe I_p (absorbierte Lichtmenge für denselben Polarisationszustand des Lichtes) übereinstimmt. Als Gründe werden vorläufig angesehen: anomale Dispersion des Silbers im Gebiet $\lambda = 280$ bis $\lambda = 230 \mu\mu$ und daher ungenaue Berechnung der optischen Konstanten für Ag; Ungültigkeit der an Platinblechen gemessenen optischen Konstanten für Zerstäubungsschichten aus Pt; für beide Metalle die je nach den Bedingungen verschieden starke Gasabsorption.

3. In Übereinstimmung mit Messungen von S. Werner u. a. wird die Veränderlichkeit der Empfindlichkeit der Schichten im Vakuum mit der Zeit bestätigt. Die Schichten erreichen hier aber viel schneller ihre Konstantenempfindlichkeit.

¹⁾ Meier, Ann. d. Phys. **31**, 1017, 1910.

4. Die Zahlen α_{\parallel} (Photostrom, falls der elektrische Vektor \mathcal{E} des einfallenden Lichtes parallel zur Einfallsebene schwingt) ändern sich im Vakuum nicht merklich mit der Zeit. Durch Zulassen von Luft werden sie jedoch wesentlich verkleinert, so daß sie für Cu sogar vollständig mit den Zahlen I_s (absorbierte Lichtintensität) proportional werden und der selektive Effekt damit verschwindet.

5. Die Zahlenreihen α_{\perp} und α_{\parallel} sind nicht merklich abhängig von der Stromstärke, mit der zerstäubt wird.

6. Für Au-Schichten auf Quarz sind die Zahlen α_{\parallel} etwas kleiner als für Schichten auf Glas.

7. Die Messungen an Au- und Cu-Schichten sind reproduzierbar mit einer Differenz bis zu höchstens 15 Proz. Pt und Ag zeigen größere Unregelmäßigkeiten.

8. Die Metallschichten ordnen sich unter den vorliegenden Versuchsbedingungen nach ihrer Empfindlichkeit in die Reihe Ag–Au–Cu–Pt. Pt hat die geringste Empfindlichkeit.

Die vorstehende Arbeit, zu der Herr Prof. Dr. Pöhl (Göttingen) die Anregung gab, wurde im Physikalischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Während der Anfertigung bin ich in liebenswürdigster Weise durch die Herren Prof. Dr. Regener (Stuttgart) und Prof. Dr. v. Baeyer (Berlin), bei der Drucklegung durch Herrn Prof. Dr. Wehnelt (Berlin) unterstützt worden. Es ist mir eine angenehme Pflicht, den genannten Herren auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Versuch einer physikalischen Grundlage der Atomstrahlung.

Von E. Gehrcke in Charlottenburg.

(Eingegangen am 23. August 1921.)

Der älteren Auffassung eines raumerfüllenden Äthers, dessen elektromagnetische Eigenschaften durch die Maxwell'schen Gleichungen beschrieben werden, hat die neuere Zeit den (an sich alten) Gedanken der Elektrizitätsatome hinzugefügt. Nun entsteht die Frage nach der Gestalt dieser Elektrizitätsatome. Meistens nimmt man an, daß sie (Elektronen mit negativer und Hydrionen mit positiver Elektrizität) Kugeln seien, oder doch etwas, das kugelförmige Symmetrie hat. Die spezielle Kugelektronentheorie hat viele Ergebnisse gezeitigt, und sie ist, weil die einfachste, auch die naheliegendste Annahme; sie mußte zuerst durchgearbeitet werden. Aber es dürfte nunmehr an der Zeit sein, andere Elektronenformen als Kugeln in Betracht zu ziehen. Mag immerhin das Elektron im freien Äther tatsächlich Kugelform haben, so ist doch andererseits kaum glaublich, daß in der Nähe eines positiven Atomkerns die Kugelgestalt erhalten bleibt. Denn wäre dies der Fall, so müßten die Kräfte im Elektron, welche die Kugelform aufrecht erhalten, außerordentlich groß sein. Hier also liegt es gar nicht fern, für das Elektron andere Formen anzunehmen, insbesondere Ring- oder Kalottenform. Es soll also jetzt angenommen werden, daß unter der Wirkung der starken elektrischen Kräfte des Atomkerns das kugelförmige Elektron zerfließt, und zwar, da kaum anders zu erwarten, zu einem flachen Gebilde um den Atomkern als Mittelpunkt. Insbesondere möge hier die Ringform in Betracht gezogen werden.

Die bisherigen Atommodelle sind nach dem Vorbild des Planetensystems gebaut. In ihnen steckt die Annahme, daß die Elektronen als Kugeln den Atomkern umkreisen. Dabei tritt unter anderem die Schwierigkeit auf, daß jedes umlaufende Elektron strahlen muß. Wenn aber das Elektron keine Kugel ist, sondern, wie angenommen, z. B. ein Ring (Reifen) um den Kern als Mittelpunkt, so fällt der Anlaß zu strahlen fort, denn der in sich selbst umlaufende Ring kann nicht strahlen. Sofern das Ringelektron gleiches Volumen und gleiche Oberfläche wie das Kugelektron besitzt, wird es auch gleiche Masse wie dieses besitzen; das Ringelektron kann überhaupt als nichts

anderes als eine räumlich isomere Isotope des kugelförmigen Elektrons angesehen werden.

Ändert das Ringelektron aus irgend einem Anlaß seinen Durchmesser, so muß eine Umlagerung von Äther eintreten. Dies wird Anlaß von Emission bzw. Absorption geben, und zwar: Emission, wenn das Ringelektron seinen Reifendurchmesser verkleinert, Absorption, wenn es ihn vergrößert. Dieses Verändern des Reifendurchmessers kann nur darin bestehen, daß der Äther zwischen Anfangs- und Endlage des Ringes seinen Platz ein wenig verändert, also rückt. Das Elektron selbst bewegt sich hierbei nicht in radialer Richtung, es überspringt sozusagen den Raum. Im einzelnen scheint mir folgendes Bild von diesem Mechanismus am meisten Erfolg auf Anwendbarkeit zur Erklärung der Beobachtungen zu versprechen: 1. Es wird ein atomistischer Äther E vorausgesetzt, dessen Atome sich zu einem Raumgitter anordnen. Dieses Raumgitter ist kugelsymmetrisch in der Nähe eines positiven Atomkerns¹⁾. 2. Zwischen den Atomen des Äthers E , der die elektrischen Kräfte trägt, und der deshalb auch kurz als elektrischer Äther bezeichnet sei, nehmen wir den viel feineren, magnetischen Äther M an, der (näherungsweise) als Kontinuum gegenüber dem elektrischen Äther gelten kann. Der Äther M soll die Fähigkeit haben, in geschlossenen Linien zu strömen; die Stromlinien sind die magnetischen Kraftlinien. Dagegen soll der elektrische Äther E im allgemeinen nicht strömen, aber seine Raumgitterstruktur ändern können. Die plötzliche Änderung der Raumgitterstruktur (infolge davon, daß ein Ringelektron seinen Durchmesser ändert, vgl. oben) hat Schwingungen der Ätheratome zur Folge, und diese Schwingungen übertragen sich auf die benachbarten Ätheratome. Es erfolgt Emission, wenn die Übertragung sich nach außen weit fortpflanzt; es erfolgt Absorption, wenn ankommende Schwingungen die kinetische Energie des Ringelektrons, also seine Fliehkräfte vermehren, so daß der Ring größer zu werden strebt. Nicht eigentlich das Ringelektron fällt also beim Vorgang des Energiesprunges von Stufe zu Stufe, sondern es ist der E -Äther zwischen zwei Stufen (Radien), welcher um die Dicke eines Ringelektrons rückt. Der Generator der Licht- und Röntgenwellen im materiellen Atom ist hiernach nicht ein schwingendes Elektron,

¹⁾ Vgl. Phys. ZS. **21**, 172, 1920. — Bei dieser Gelegenheit sei auf eine interessante Hypothese von Borelius (Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 250, 1918) hingewiesen, welche den Äther als kubisches Kristallgitter auffaßt. — Inwieweit meine obigen Vorstellungen sich mit der kürzlich veröffentlichten Auffassung von Lenard (Über Äther und Uräther, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **17**, 307, 1921) verschmelzen lassen, mag hier unerörtert bleiben.

sondern es gerät der ganze Bereich der Ätheratome zwischen zwei Radien R und r in pendelförmige Schwingungen, wenn der Äther E zwischen den Radien R und r nach außen um die Dicke eines Ringelektrons rückt¹⁾. Die Frequenz ν der Schwingungen der Ätheratome ist durch den zwischen den Radien R und r befindlichen Äther gegeben, und zwar ähnlich wie bei einem transversal schwingenden mechanischen Körper (proportional der Dicke und umgekehrt proportional dem Quadrat der Länge), so daß hier

$$\nu \sim \frac{R-r}{Rr} = \frac{1}{r} - \frac{1}{R}.$$

Dieser Ansatz führt auf die Balmersehe Serie²⁾. Die Dämpfung des Generators aus Äther wäre im Hinblick auf Experimente von W. Wien³⁾ so anzunehmen, daß die Spektrallinien in ein und derselben Zeit abklingen.

Obiges ist eine Fortbildung meines früher entworfenen Modells der Lichtemission⁴⁾, mit der Neuerung, daß der „Ring aus Äthervakuum“ jetzt das Elektron selbst ist; der Ausdruck „Äthervakuum“ ist in bezug auf den Äther E zu verstehen. Das hier gegebene Bild läßt die Abhängigkeit der Strahlungsenergie von der Frequenz begreiflich erscheinen; die Energieformeln der Elektronensprünge bleiben bestehen. Die Gültigkeit der Maxwellschen Gleichungen bedarf auch dicht beim Atomkern keiner Beschränkung; diese Gleichungen bringen die Koppelung zwischen E - und M -Äther in raumzeitlichen Durchschnittsgrößen zum Ausdruck. Es ist nur der eigenartige Bau des Gebers bzw. Empfängers der elektromagnetischen Wellen, also des Atoms und des Äthers, der die Wellenstrahlung diskontinuierlich zerlegt.

¹⁾ Wenn der Äther zwischen R und r nach innen rückt, also Absorption erfolgt, so geht keine Wellenstrahlung nach außen fort, weil das neugebildete Ringelektron vom Durchmesser R den Zusammenhang der schwingenden E -Ätheratome unterbricht.

²⁾ Vgl. Phys. ZS. **15**, 123, 1914.

³⁾ W. Wien, Ann. d. Phys. **60**, 597, 1919.

⁴⁾ Phys. ZS. 1914 u. 1920.

Die Fluoreszenz des Cadmiumdampfes.

Von J. Steph. van der Lingen in Kapstadt.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 28. Juli 1921.)

Im Jahre 1909 haben Wood und Guthrie¹⁾ und später McLennan²⁾ gezeigt, daß Cadmium die Linie 2288 \AA und bei größerer Dampfdichte auch die Linie 3260 \AA absorbiert.

Ich ließ Licht von einem Cadmiumfunken durch eine kleine evakuierte Quarzkugel fallen, die ein Stückchen Cadmium enthielt, und photographierte das Absorptionsspektrum mit Hilfe eines Quarzspektrographen; dabei fand ich, daß die Absorptionslinie 2288 \AA bei ungefähr 280°C auftritt und daß mit wechselnder Dampfdichte eine zu dieser Linie symmetrische Bande entsteht. Wenn diese Bande bis 2307 \AA reicht, so erscheint auch die zweite Absorptionslinie 3260 \AA .

Während dieser Beobachtungen konnte keine Spur einer sichtbaren Fluoreszenz entdeckt werden; es wurde dann — als vorläufiger Versuch — eine Quarzkamera auf die Kugel gerichtet, so daß sich Licht von der Wellenlänge 2288 \AA im Brennpunkt befand. Diese Methode, die von Wood herrührt, will die Anwesenheit von Resonanzstrahlung oder ultravioletter Fluoreszenz von dieser Wellenlänge zeigen.

Es wurde eine Reihe von Photographien aufgenommen, während die Dichte des Dampfes anstieg; die Platten zeigten dann die Bahn des Lichtstrahles durch die Kugel, wenn die Temperatur des Dampfes etwa 280° betrug.

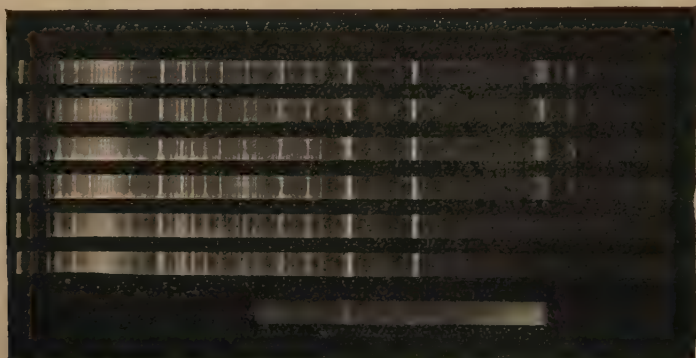
Ersetzte man den Cadmiumfunken durch einen Zinnfunken und wiederholte die Versuche, so beobachtete man die gleiche Erscheinung; aber der durch die Kugel hindurchgehende Lichtstrahl war weit weniger intensiv als im Falle des Cadmiums. Das war auch von vornherein zu erwarten, weil die Zinnlinie bei 2288 \AA viel schwächer ist als die Cadmiumlinie. Um festzustellen, ob das emittierte Licht auf Resonanz oder auf Fluoreszenz zurückzuführen sei, wurden die in der Gegend von 2288 \AA liegenden Cadmiumlinien isoliert und durch die Kugel geworfen. Die Kugel befand sich dabei über einem Bunsenbrenner unmittelbar hinter einem durchlöchernten Schirm, welcher auf der von der Kugel abgewendeten Seite einen Überzug von Willemit trug. Der Spektrograph war auf die Kugel gerichtet, so daß nur wenige der einfallenden Strahlen in den Kollimator reflektiert wurden.

¹⁾ Astrophys. Journ. **29**, 2—11, 1909.

²⁾ Phil. Mag. (6) **30**, 695, 1915.

Da Cadmium dem Quecksilber ähnlich ist, so hatte ich erwartet, daß es bei niedriger Dichte ein Resonanzspektrum geben würde; indessen ist es mir nicht gelungen, ein solches zu erhalten.

Bei einer Dichte, entsprechend derjenigen, bei welcher die Linie 2288 \AA absorbiert wird, zeigt der Dampf eine ultraviolette Fluoreszenzbande, die bei 2288 \AA scharf begrenzt und nach 2314 \AA abschattiert ist. Bei höherer Dichte fehlt der Kopf bei 2288 \AA — wahrscheinlich infolge der Absorption durch den Dampf — und die Bande ist dann bei 2313 \AA scharf begrenzt und dehnt sich bis 3005 \AA aus, wo sie ebenfalls scharf endigt. Von 2745 bis 3005 \AA ist die Bande geriffelt



und besteht aus 16 Linien, welche um so mehr aneinanderrücken, je mehr ihre Wellenlänge abnimmt (vgl. die Figur).

Benutzt man einen Zinnfunken und isoliert die Linien in der Gegend von 2288 \AA , so beobachtet man dieselbe Erscheinung, aber die Bande ist viel matter und selbst mit dreistündiger Exposition konnte keine Spur der Linien erhalten werden, während sie im Falle der Erregung durch Cadmium schon nach halbstündiger Exposition erschienen.

Physikalisches Laboratorium der Johns Hopkins-Universität in
Baltimore, Juli 1921.

Theorie der Radiometerwirkung.

Erwiderung auf die gleichlautende Arbeit von Frl. G. Laski u. Herrn F. Zerner.

Von A. Rubinowicz in Laibach.

(Eingegangen am 18. Juli 1921.)

Frl. G. Laski und Herr F. Zerner haben in der oben genannten Arbeit¹⁾ in einer Nachschrift bei der Korrektur ihre Resultate mit den Ergebnissen meiner beiden Mitteilungen über „Radiometerkräfte und Ehrenhaftsche Photophorese“²⁾ verglichen und dabei an meiner Arbeit eine Kritik geübt, die mich zu nachstehender Erwiderung zwingt. Dabei muß ich aber bemerken, daß die Arbeit der beiden Verfasser so gekürzt wiedergegeben ist, daß es oft, und zwar an den entscheidenden Stellen ohne großen Arbeitsaufwand gar nicht recht möglich ist, die mathematische Durchrechnung des Problems zu kontrollieren, und ich mich daher hier meist lediglich auf die eigenen Feststellungen der beiden Autoren stützen muß. Das verspätete Erscheinen meiner Erwiderung findet darin seinen Grund, daß ich zunächst die Absicht hatte, eine ausführliche Veröffentlichung der beiden Verfasser über diesen Gegenstand abzuwarten. Da diese aber bisher nicht erschienen ist, sehe ich mich nun doch gezwungen, trotzdem zu der an meiner Arbeit geübten Kritik Stellung zu nehmen, wobei ich die Einwände in eben der Reihenfolge, wie sie die beiden Verfasser erheben, auch bespreche.

1. Beugung. Die Behauptung: „Herr Rubinowicz spezialisiert die Diskussion der Beugungsformel von vornherein auf den Fall kleiner oder schwach absorbierender großer Kugeln, während wir infolge einer in formaler Hinsicht verschiedenen Behandlung des Beugungsproblems die Integrale so allgemein auswerten, daß die numerische Auswertung für jedes Material und jede Kugelgröße — unter Beachtung der entsprechenden Reihenentwickelungen — auf der Hand liegt“, scheint mir in zweifacher Hinsicht zu Mißverständnissen Anlaß geben zu können. Der Satz erweckt nämlich den Anschein, als ob ich die Diskussion für weniger Fälle durchgeführt hätte als die beiden Verfasser, und als hätte ich für die numerische Durchrechnung weniger geeignete Hilfsmittel bereitgestellt, als es in der Arbeit von G. Laski und F. Zerner geschehen ist.

¹⁾ G. Laski und F. Zerner, ZS. f. Phys. **3**, 224, 1920.

²⁾ A. Rubinowicz, Ann. d. Phys. **62**, 691, 716, 1920.

Was zunächst die Diskussion des Problems anlangt, so begnügen sich ja im Falle großer Kugeln die beiden Autoren mit einer Plausibilitätsbetrachtung, die in keiner Weise irgendwie rechnerisch durch den von ihnen entwickelten Ausdruck für die Radiometerkraft gestützt wird und die keinesfalls exakt zu der Annahme zwingt, daß bei großen, schwach absorbierenden Teilchen eine negative Radiometerkraft auftreten muß. Die beiden Autoren setzen ja zur Diskussion ihrer Formeln nur eine Reihenentwicklung nach aufsteigenden Potenzen der Teilchenradien an (vgl. l. c., S. 238, im Text 3. Zeile von unten), die naturgemäß nur über das Verhalten von Teilchen, die im Verhältnis zur Lichtwellenlänge klein sind, Aussagen zu machen gestattet, während sie für große Teilchen, also für Fälle, die schon nach der geometrischen Optik zu rechnen sind, unbedingt versagt.

In meiner zweiten Mitteilung habe ich hingegen aus meinem, für ein zur freien Weglänge des Gases kleines Teilchen exakten Ausdruck für die Radiometerkraft für eben diesen Fall eine Näherungsformel hergeleitet, die das Auftreten einer negativen Radiometerkraft für ein „schwach absorbierendes“ Medium (Mitteilung II, S. 716) vollständig sicherstellt. Für die Diskussion der Radiometerkraft an kleinen Kugeln benutze ich ebenso wie Laski und Zerner eine Potenzreihenentwicklung, von der ich in meiner Arbeit zwar nur das erste Glied angeführt habe, deren übrige sich aber aus den dort angegebenen Potenzreihenentwicklungen fast mühelos hinschreiben lassen.

Was ferner die numerische Durchrechnung des Problems betrifft, so sind die Hilfsmittel, die G. Laski und F. Zerner hierfür zur Verfügung stellen, schon für Teilchen von der Größe 10^{-5} cm (a fortiori also für größere Teilchen) ganz ungeeignet. Sie entwickeln nämlich gewisse, in ihren Formeln auftretende Integrale über Besselsche Funktionen, von denen für die numerische Auswertung des exakten Ausdruckes der Radiometerkraft mehrere erforderlich sind, in Potenzreihen (Ψ_{lm}^n l. c., S. 231), deren Berechnung besonders im Hinblick darauf, daß es sich um Doppelreihen handelt, praktisch für die in Betracht kommenden Teilchenradien nur mit übermäßigem Arbeitsaufwand durchführbar ist. Durch die in meiner Arbeit angegebenen Rekursionsformeln (II. Mitteilung, § 1) läßt sich hingegen das gleiche Ziel mit ungleich geringerer Mühe erreichen.

2. Wärmeleitung. Der Ansicht der beiden Verfasser, daß sich im Gegensatz zu meinem Resultat „als wesentliches Ergebnis“ ihrer Theorie die Druckunabhängigkeit der Radiometerkraft ergibt, kann ich aus zwei Gründen keinesfalls zustimmen.

Zunächst beruht das von den beiden Verfassern erhaltene Resultat, daß auch für Teilchen von der Größenordnung, wie sie Ehrenhaft¹⁾ und Parankiewicz²⁾ bei ihren Versuchen verwenden, sehr angenähert eine Druckunabhängigkeit der Radiometerkraft bestehe, auf einem rechnerischen Versehen³⁾. Die von ihnen (l. c., S. 236) angegebene graphische Darstellung des Faktors F' [l. c., S. 235, Formel (19)], der die Abhängigkeit der Radiometerkraft vom Gasdruck (für den Fall von Schwefelkugeln in Stickstoff) bestimmt, kann mit brauchbarer Genauigkeit nur dann reproduziert werden, wenn man in der Formel (19) für die Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gases $\lambda_a = 0,5 \cdot 10^{-4}$, für die Wärmeleitfähigkeit des Schwefels $\lambda_i = 4,7 \cdot 10^{-4}$, für die freie Weglänge bei Atmosphärendruck $l = 10^{-5}$ cm setzt und der darin auftretenden Konstanten k den Wert 6 gibt, während in Wirklichkeit für diese Größe, wie die Verfasser in der Anmerkung auf S. 235 selbst angeben und wie man sich leicht mit Hilfe der Knudsenschen Zahlenwerte überzeugt, ungefähr 0,6, also ein zehnmal kleinerer Wert zu setzen ist. Da in dem Ausdruck für F die Größen k und q nur als Produkt kq eintreten, so *galten daher die Kurven der beiden Verfasser in Wirklichkeit für etwa zehnmal so große Radien*; die Kurve für 10^{-5} cm z. B. gibt eigentlich die Verhältnisse für einen Radius 10^{-4} cm wieder, während sich für den Radius 10^{-5} cm, also für die Größenordnung der von Ehrenhaft und seinen Schülern untersuchten Teilchen die Größe F und damit auch die Radiometerkraft praktisch proportional dem Drucke ergibt. Von einer Druckunabhängigkeit zu sprechen, ist da also wohl unmöglich.

Ferner muß ich aber auch bemerken, daß die Formel der beiden Verfasser nach den theoretischen Voraussetzungen, unter denen sie hergeleitet wurde, zur Entscheidung der Frage, ob bei photophoretischen Kräften Druckunabhängigkeit bestehe, ganz ungeeignet ist. Die Rechnungen der beiden Verfasser gelten ja nur unter der Annahme, daß die Größe der Übergangsschicht (Größenordnung der freien Weglänge), in der der Temperatursprung erfolgt, gegenüber der Teilchengröße unbedingt zu vernachlässigen sei. Daher betonen ja auch die Verfasser selbst, daß ihre Resultate nur für Kugeln anwendbar sind, deren Radius gegenüber der freien Weglänge des Gases groß ist. Die Beobachtungen über die Druckabhängigkeit der photo-

¹⁾ F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. 56, 81, 1918.

²⁾ I. Parankiewicz, Wien. Ber. 127 [2a], 1445, 1918.

³⁾ Daß zwischen den nach der Laski-Zernerschen Formel für F errechneten Zahlenwerten und der graphischen Darstellung dieser Größe eine Unstimmigkeit bestehe, hat Herr O. Halpern in einem Vortrage im Wiener Gauverein d. D. Phys. Ges. am 15. Dezember 1920 bemerkt.

phoretischen Kraft wurden nun aber von Ehrenhaft und Parankiewicz an Teilchen ausgeführt, deren Radius sehr nahe gleich der freien Weglänge des Gases bei Atmosphärendruck ist (10^{-5} cm). Bedenkt man nun noch, daß bei den Versuchen von Parankiewicz der Gasdruck auf etwa $\frac{1}{2}$ Atm., bei ungenauen Versuchen von Ehrenhaft sogar unter $\frac{1}{10}$ Atm. erniedrigt wurde, so daß die Größenordnung der freien Weglänge den Teilchenradius um etwa das Zweifache bzw. das Zehnfache übertraf, so muß man wohl zugeben, daß man die Formeln von Laski und Zerner schwerlich zur Entscheidung der Frage nach der Druckunabhängigkeit verwenden darf.

Die Voraussetzungen, die den Ableitungen meiner Formel zugrunde liegen, passen sich hingegen, wie ich glaube, den tatsächlichen Verhältnissen bei den Versuchen von Ehrenhaft und Parankiewicz ungleich besser an. Um dies klar hervortreten zu lassen, will ich auf die gaskinetischen Grundlagen meiner Arbeit ein wenig näher eingehen. In Abschnitt I meiner Mitteilung I ist unter T die Temperatur der das Teilchen umgebenden Gasschicht G zu verstehen, von der aus die Moleküle unmittelbar auf das im Gas suspendierte Kügelchen auftreffen, während τ die Temperaturdifferenz zwischen einem Punkt der Oberfläche des Teilchens und der Temperatur T dieser Gasschicht bedeutet. Die Tatsache, daß T im allgemeinen größer sein wird als die Temperatur des Gases in hinreichend weiter Entfernung vom Teilchen, kann also ihren Einfluß auf meine Rechnungen nur in der Weise geltend machen, daß man für T eine etwas höhere Temperatur einsetzen muß, als es die Temperatur des Gases in weiter Entfernung vom Teilchen ist, was aber offenbar eine zu vernachlässigende Korrektur bedeutet. Für die Gültigkeit meiner Formel ist aber die Annahme von entscheidender Bedeutung, daß die Temperatur T der Gasschicht G rings um die Kugel gleich ist, daß sie also nicht etwa in der Nähe der wärmeren Stellen der Kugel höher ist als in der Nähe der kälteren. Diese Bedingung wird für Teilchen, deren Radius gleich der freien Weglänge ist, also z. B. bei einem Druck von etwa 1 Atm. für Teilchenradien von 10^{-5} cm gewiß noch in erster Näherung erfüllt sein und wird um so genauer befriedigt werden, je kleiner der Druck des umgebenden Gases gemacht wird, was sich experimentell jedenfalls leichter bewerkstelligen läßt, als eine solche Drucksteigerung, wie sie den Laski-Zernerschen Voraussetzungen entspricht. Und darin sehe ich eben eine sehr wertvolle Eigenschaft meines Ausdruckes für die Radiometerkraft, daß man bei allen in Betracht kommenden Teilchengrößen schon durch die leicht erreichbare Druckerniedrigung in das Geltungsgebiet meiner Formel gelangen kann.

3. Radiometerkraft. Die Behauptung der beiden Verfasser, daß ihre Theorie „für den tatsächlich beobachteten Fall von Kugeln, die größer sind als die freie Weglänge“, gelte, erledigt sich schon von selbst durch das unter Punkt 2 meiner Entgegnung über die Größe der Übergangsschicht Gesagte.

Auch die Ansicht der beiden Verfasser, daß meine Theorie bezüglich der Radiometerkraft „nicht in der Lage ist, über die beobachtete partielle Unabhängigkeit von der Natur des Gases Aufschluß zu geben“, kann ich nicht teilen. Ist nämlich $w \geq ha$ (wo w den Wärmeleitungskoeffizienten des Kugelmateriale, h den äußeren Wärmeleitungskoeffizienten und a den Kugelradius bedeutet), welche Relation den gegebenen Materialkonstanten zufolge bei den Ehrenhaftschen Versuchen zutrifft, wobei aber diese Versuche eine Druckunabhängigkeit behaupten, während die Theorie sie leugnet, so folgt aus meinen Formeln bis auf kleine, durch die Akkommodationskoeffizienten bedingte Unterschiede überhaupt eine vollständige Unabhängigkeit der Radiometerkraft von der chemischen Natur des Gases (Mitt. I, S. 710). Im Falle, daß $w \leq ha$ ist, wo nach der Theorie Druckunabhängigkeit besteht, verhält sich die Radiometerkraft bei Argon und Stickstoff bis auf die durch die Akkommodationskoeffizienten bedingte Unsicherheit nach der Theorie wie 4,47:3,74, was unter Berücksichtigung der Versuchsfehler offenbar noch eine Gleichheit bedeutet, wie dies auch die Versuche behaupten. Nur bei Wasserstoff ergibt sich nach meiner Theorie ebenso wie nach der von Laski-Zerner eine Unstimmigkeit mit dem Experiment, wobei die Diskrepanz nach meiner Formel etwa doppelt so groß ausfällt, als die nach der Formel der beiden Verfasser errechnete. Dieser letztere Fall, der nach den gegebenen Materialkonstanten bei den Ehrenhaftschen Versuchen nicht zutrifft, durch die von Ehrenhaft behauptete Druckunabhängigkeit aber andererseits gefordert wird, darf jedoch als ein begründeter Einwand gegen meine Theorie erst dann erhoben werden, wenn die behauptete Druckunabhängigkeit sich tatsächlich als experimentell sichergestellt erwiesen haben wird. Die bisher vorliegenden Messungen von Frl. Parankiewicz verdienen wohl kein allzu großes Vertrauen, da die Verfasserin z. B. unkritischerweise aus der Übereinstimmung zweier Zahlenwerte auf Promille auf eine Genauigkeit von der gleichen Größenordnung schließt¹⁾, obwohl diese Zahlenwerte nur aus wenigen, infolge der Brownschen Bewegung voneinander sehr abweichenden Messungsergebnissen gewonnen sind.

¹⁾ I. Parankiewicz, l. c., S. 1468.

Schließlich möchte ich noch bemerken, daß mir die von Frl. Laski und Herrn Zerner gegebene Erklärung (l. c., S. 240) für das merkwürdige Verhalten von Selenpartikelchen, die sukzessive in verschiedenen Teilen des Lichtkegels zunächst lichtpositiv sind und dann mit der Zeit lichtnegativ werden, nicht zuzutreffen scheint. · Denn abgesehen davon, daß die Verfasser für diese mit den sonstigen Erfahrungen am Selen im Widerspruch stehende Tatsache, daß die Leitfähigkeit des Selens im Lichte abnehmen soll, keine Erklärung geben, kommen für eine Verschiebung des Brennpunktes in einem Selenkugelchen von der Größenordnung 10^{-5} cm nur Lichtwellen in Betracht, deren Wellenfläche beim Hinwegstreichen über das Teilchen einen Krümmungsradius von wenigstens vergleichbarer Größenordnung wie das Partikelchen besitzt, was aber bei den vorliegenden Versuchen absolut nicht der Fall ist.

Wien, 14. Juli 1921.

Zur Theorie der Radiometerwirkung.

Von G. Laski und F. Zerner in Berlin.

(Antwort an Herrn Rubinowicz.) (Eingegangen am 5. August 1921.)

Zu den vorstehenden Bemerkungen des Herrn Rubinowicz sei folgende kurze Antwort gestattet.

Herr Rubinowicz scheint zu übersehen, daß der Hauptinhalt unserer Arbeit darin besteht, eine Theorie der Radiometerwirkung auf Kugeln zu geben, während seine von uns in unserer Nachschrift besprochenen Aufsätze ausschließlich die Ehrenhaftsche sogenannte Photophorese im Auge haben, die für uns nur Gegenstand einer versuchsweisen Anwendung der Theorie ist. Diese verschiedene Tendenz der beiden Untersuchungen sehen wir als den Ursprung ihrer wesentlichen Unterschiede an.

Die Kürze unserer Veröffentlichung, die durch äußere Umstände bedingt war, hat uns seinerzeit veranlaßt, diejenigen Ausrechnungen, die nicht auf völlig bekannten Wegen gehen, Herrn Rubinowicz auf seinen Wunsch zur Verfügung zu stellen, so daß uns seine Bemängelung nicht ganz verständlich erscheint.

Im einzelnen nur folgendes:

I. Beugung. Unsere von Herrn Rubinowicz als „Plausibilitätsbetrachtung“ bezeichneten Bemerkungen beziehen sich auf einen Größenbereich, der außerhalb desjenigen liegt, für den wir bestimmte Schlußfolgerungen zu ziehen beabsichtigten. Der Fall von Kugeln, die groß sind gegenüber der Wellenlänge ist unserer Ansicht nach hier nicht von besonderem Interesse — wesentlich erscheint uns nur die Feststellung, daß jedes Material bei hinreichender Kugelgröße lichtpositiv werden muß. Zu dem gleichen Resultat gelangt Herr Rubinowicz (S. 718). Hingegen spricht er (S. 734) von der „nun erwiesenen Tatsache, daß für den Fall einer Kugel, die im Sinne der Einleitung als schwach absorbierend zu bezeichnen ist, für große ϱ -Werte ($\varrho = \text{Radius}$) stets eine negative Radiometerwirkung auftritt“. Unter schwach absorbierenden Substanzen versteht Herr Rubinowicz solche, deren Absorptionsfähigkeit relativ klein gegen ihren Brechungs-exponenten ist, und führt als Beispiele Selen (!), Schwefel und Jod an.

Bei der Ableitung der oben zitierten „Tatsache“ macht er also die Annahme, daß man in einer beliebigen Funktion einer komplexen Variablen den Imaginärteil von vornherein gegen den Realteil vernachlässigen darf, wenn nur dieser gegen jenen klein ist. Man weiß nun nicht, von welchem Radius an die auf Grund der bekannten Debyeschen Ausdrücke berechneten Näherungsformeln gelten, gewiß gelten sie nicht für submikroskopische Radien. Man weiß auch nicht, bis zu welchem Radius die Vernachlässigung der Leitfähigkeit erlaubt ist, sicher aber ist, daß sie jeweils von einer bestimmten Kugelgröße aufwärts nicht mehr zulässig ist¹⁾. Damit löst sich der Widerspruch in den Folgerungen des Herrn Rubinowicz, gleichzeitig fällt aber auch seine Behauptung, daß die von ihm durchgeführten Berechnungen exakt seien. Freilich muß man Herrn Rubinowicz zugeben, daß er einen gewissen Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Möglichkeit der Existenz negativer Radiometerkräfte auf Kugeln erbracht hat, trotzdem der Nachweis, ob und wann sich die oben formulierten Bedingungen decken, nicht geführt wurde.

Hingegen haben wir für den Fall von Durchmessern, die kleiner sind als die Wellenlänge, aber doch von gleicher Größenordnung, also für einen Bereich, der in den von Ehrenhaft gemessenen hineinragt, die Berechnungen völlig exakt durchgeführt, die die Existenz negativer bzw. positiver Radiometerkräfte für submikroskopische Kügelchen erweisen.

II. Wärmeleitung und Radiometerkraft. Unsere Rechnungen gelten nur für den Fall einer Übergangsschicht, die klein ist gegen den Radius, für diesen aber mit der Exaktheit, mit der die Differentialgleichungen der Wärmeleitung gelten. In der Tatsache, daß sich für Kugeln von der Größenordnung der freien Weglänge keine Druckunabhängigkeit ergibt, konnten wir bereits bei Veröffentlichung unserer Arbeit keinen Einwand gegen die Theorie erblicken. Auf das Versehen, das bei der Bezifferung des Diagramms hinsichtlich der Radien geschehen ist, hat uns schon im Dezember vorigen Jahres Herr Halpern aufmerksam gemacht, mit dem wir vereinbarten, daß er die Berichtigung in seiner Arbeit bringen wird²⁾. Die von uns

¹⁾ Vgl. übrigens hierzu unsere Arbeit, S. 239, Anm. 1.

²⁾ Die Arbeit ist noch nicht erschienen. Es sei daher gestattet, gleich an dieser Stelle ein zweites, von Herrn Halpern bemerktes, Versehen zu berichtigen. Der Zahlenfaktor in Formel (16) und (17) unserer Arbeit heißt $\frac{9}{8n}$ statt $\frac{9}{n}$. Daher kommt in der Schlußformel (18) $\frac{9\pi}{2n}$ statt $\frac{36\pi}{n}$.

für Radien von der Größenordnung 10^{-3} bzw. 10^{-4} cm ausgesprochene vollständige, bzw. angenäherte Druckunabhängigkeit gilt somit für Radien von 10^{-2} bzw. 10^{-3} cm. Da die Ehrenhaftschen Partikel von der Größenordnung 10^{-5} cm sind, kommt weder das ursprünglich behauptete, noch das jetzt richtig gestellte Ergebnis für die unmittelbare Erklärung der Ehrenhaftschen Versuche in Betracht. Wir legen Wert darauf, zum ersten Male die Druckunabhängigkeit der Radiometerkraft auf Kugeln theoretisch für einen bestimmten, wenn auch beschränkten Bereich festgestellt zu haben.

Herr Rubinowicz geht hingegen von einer fertigen Formel aus (Plattenmanometer von Knudsen), die für einen gänzlich anderen Fall abgeleitet ist und deren Übertragbarkeit auf den vorliegenden unwahrscheinlich ist, zumindest aber erst bewiesen werden müßte. Mit der Frage des Gases vermag sich Herr Rubinowicz nicht ohne Widersprüche auseinanderzusetzen. Um die durch Beobachtung festgestellte, zumindest sehr angenäherte Druckunabhängigkeit herauszudiskutieren, muß er eine Bedingung [$q \geq l$]¹⁾ einführen, die auch der von ihm ausdrücklich formulierten Voraussetzung ($q \leq l$) (S. 695), unter der seine Formel anwendbar ist, widerspricht, und muß dazu noch das Ergebnis hinnehmen, daß die Radiometerkraft in Argon $4\frac{1}{2}$ mal so groß wird, wie in Wasserstoff, während die Versuche Gleichheit behaupten²⁾. Die Unabhängigkeit von der Natur des Gases hingegen kann Herr Rubinowicz nur gleichzeitig mit der Proportionalität zwischen Druck und Radiometerkraft erkaufen, und um dieses letztere Ergebnis seiner Theorie aufrecht zu erhalten, geht er so weit, die Gültigkeit der Versuche, die zu erklären eben der alleinige Zweck seiner Theorie sein soll, hinsichtlich der Druckunabhängigkeit

1) I. c., S. 710. Die Bedingung $\lambda_i \leq h q$ schreibt sich wegen $h = \frac{k \lambda_a}{l}$, wo l die Weglänge des Gases, $k = 0,6$ ist, $\frac{\lambda_i}{\lambda_a} \leq 0,6 \frac{q}{l}$. Setzt man den extremen Fall, daß die Wärmeleitfähigkeit λ_a des Gases gleich der der Kugel (λ_i) ist und ersetzt günstigerweise außerdem 0,6 durch 1, so folgt: $1 \leq \frac{q}{l}$.

2) Berücksichtigen wir in unserer (S. 237) gegebenen Formel, einem freundlichen Hinweis des Herrn Halpern folgend, daß die Wärmeleitfähigkeit des Schwefels sehr klein ist ($4,7 \cdot 10^{-4}$), noch den Faktor $\left(1 + 2 \frac{\lambda_a}{\lambda_i}\right)$, dann ergibt sich das Verhältnis der Radiometerkräfte für große Schwefelkugeln in Ar, N₂ und H₂ wie 1,13:1,00:0,95. Für Selen, das neben dem Schwefel das einzige Material ist, bei dem Beobachtungen über die Gasunabhängigkeit vorliegen, müßte sich, da es ungefähr eine gleich große Wärmeleitfähigkeit haben dürfte, aus unserer Theorie eine ebenso gute Übereinstimmung ergeben.

zu bezweifeln, während er dieselben Messungen hinsichtlich der Gasunabhängigkeit als Argument heranzieht. Die von ihm behauptete Proportionalität ist für die Kugelgrößen, die wir betrachtet haben, nicht vorhanden.

Was die Schlußbemerkung des Herrn Rubinowicz bezüglich unserer Hypothese über den Wechsel zwischen dem lichtpositiven und lichtnegativen Verhalten des Selen anbetrifft, so halten wir seine Einwände nicht für treffend.

Berlin, 1. August 1921.

Autorenregister.

- Bohr, N. Zur Frage der Polarisation der Strahlung in der Quantentheorie. S. 1.
- Born, M. und Brody, E. Über die spezifische Wärme fester Körper bei hohen Temperaturen. S. 132.
- — Über die Schwingungen eines mechanischen Systems mit endlicher Amplitude u. ihre Quantelung. S. 140.
- Bothe, W. s. Geiger.
- Brody, E. Zur theoretischen Bestimmung der chemischen Konstante einatomiger Gase. S. 79.
- Integralinvarianten und Quantenhypothese. S. 224.
- s. Born.
- Coster, D. Zur Systematik der Röntgenspektren. S. 185.
- Franck, J. und Grotrian, W. Über den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Dissoziation angeregter Moleküle. S. 35.
- Gehrcke, E. Versuch einer physikalischen Grundlage der Atomstrahlung. S. 400.
- Geiger, H. und Bothe, W. Die Zerstreuung von β -Strahlen. S. 204.
- Glimme, K. und Koenigsberger, J. Stoßstrahlen und Ionisation bei H-Kanalstrahlen. S. 276.
- Goens, Erich. Über die Dispersion der optischen Symmetrieachsen von Gips, Augit und Adular im kurzwelligen Ultrarot. S. 12.
- Groß, Friedrich. Über den selektiven Photoeffekt an Metallschichten, die durch kathodische Zerstäubung hergestellt sind. S. 376.
- Grotrian, W. s. Franck.
- Gudden, B. und Pohl, R. Über den zeitlichen Anstieg der lichtelektrischen Leitfähigkeit. S. 248.
- Günther-Schulze, A. Die Ermittlung der Durchmesser elektrolytischer Ionen mit Hilfe von Kapazitätsmessungen. S. 229.
- Beiträge zur elektrolytischen Ventilwirkung: II. Die Polarisationskapazität des Tantals. S. 237.
- Henning, F. Der Zahlenwert der Gaskonstante. S. 69.
- und Heuse, W. Vergleich der Temperaturskala der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mit der thermodynamischen Skala zwischen 0 und 100°. S. 215.
- Heuse, W. s. Henning.
- Holborn, F. Über Versuche mit kurzen ungedämpften elektrischen Wellen. S. 328.
- Hornbostel, E. M. v. Eine Tafel zur logarithmischen Darstellung von Zahlenverhältnissen. S. 29. Berichtigung. S. 164.
- Kallmann, H. u. Reiche, F. Über den Durchgang bewegter Moleküle durch inhomogene Kraftfelder. S. 352.
- Koch, Peter Paul und Schrader, Fritz. Über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber. S. 127.
- Koenigsberger, J. s. Glimme.
- Kost, Hans. Beitrag zu einer Theorie über Schichtbildung in Gasen. S. 213.
- Ladenburg, R. und Minkowski, R. Die Verdampfungswärme des Natriums und die Übergangswahrscheinlichkeit des Na-Atoms aus dem Resonanz- in den Normalzustand auf Grund optischer Messungen. S. 153.

- Landé, A. Über die Kohäsionskraft im Diamanten (Nachtrag). S. 10.
- Laski, G. u. Zerner, F. Zur Theorie der Radiometerwirkung. S. 411.
- Lertes, Peter. Der Dipolrotationseffekt bei dielektrischen Flüssigkeiten. S. 56.
- Der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstanten und der elektrischen Doppelbrechung bei Flüssigkeiten. S. 257.
- Lindh, Axel E. Zur Kenntnis des Röntgenabsorptionsspektrums von Chlor. S. 303.
- Lingen, J. Steph. van der. Die Fluoreszenz des Cadmiumdampfes. S. 403.
- Lorenz, Richard. Kationenvolume im Permutit. S. 269.
- Über die Radien der Alkalimetalle und der Alkalimetallionen. S. 271.
- Minkowski, R. s. Ladenburg.
- Neukirchen, Joh. Über Streuung der γ -Strahlen des RaC. S. 106.
- Pauli, Heinrich. Ein neues Verfahren zur Dämpfungsmessung mit elektrischen Schwingungen. S. 118.
- Pauli jr., W. Zur Theorie der Dielektrizitätskonstante zweiatomiger Dipolgase. S. 319.
- Pohl, R. s. Gudden.
- Reiche, F. s. Kallmann.
- Rose, H. Über die Abhängigkeit der Absorption und Lichtbrechung des Zinnobers von der Temperatur. S. 165.
- Über die lichtelektrische Leitfähigkeit des Zinnobers. S. 174.
- Rubinowicz, A. Theorie der Radiometerwirkung. S. 405.
- Saha, Megh Nad. Versuch einer Theorie der physikalischen Erscheinungen bei hohen Temperaturen mit Anwendungen auf die Astrophysik. S. 40.
- Schrader, Fritz s. Koch.
- Szivessy, G. Neukonstruktion des Braceschen Halbschattenkompensators. S. 311.
- Uller, Karl. Ton-Erzeugung und empirischer Nachweis gebundener Deformationswellen. S. 100.
- Die gebundenen Verzerrungswellen. S. 298.
- Wallot, J. Zur physikalischen Musiklehre. S. 73.
- Wentzel, Gregor. Zur Systematik der Röntgenspektren. S. 84.
- Wolter, Kurt. Über Ladungsbestimmungen an Nebelteilchen bei 1 bis 9 Atm. Gasdruck. S. 339.
- Zerner, F. s. Laski.